ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. **BECQUEREL**, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; M. **BOURGEOIS**, répétiteur à l'École politechnique
BOURGOIN, professeur à l'École de pharm.; **BOUTAN**, ingénieur des Mines
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; AD. **CARNOT**, directeur des études de l'École des mines;
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLÈVE**, profess. à l'Université d'Upsal; **CUMENGE**, ingén. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; **DEBIZE**, ingénieur en chef des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; **DECAUX**, directeur des teintures des manuf. de l'État; **DEHÉRAIN**, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX prof. à l'Instit. agronom.; **DUPRÉ**, s.-dir. du labor. municipal; **DUQUESNAY**, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; DE **FORCRAND**, docteur ès sciences; **FUCHS**, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; **GIRARD**, directeur du laboratoire municipal
L. **GRUNER**, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, maître de conférence à la Faculté des sciences de Nancy
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; **JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chaussées, examin. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; **MEUNIER** (STANISLAS), aide-natur. au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des arts et métiers; **NIVOIT**, profess. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; **PARMENTIER**, profes. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; **PERSOZ** fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PORTES**, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; **ROSWAG**, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; **SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; **SCHLAGDENHAUFFEN**, prof. à l'École de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; **SOREL**, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; **TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; **VERNEUIL**, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharm.; **VINCENT**, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME VIII

CHIMIE ORGANIQUE

6e *fascicule :* Alcalis organiques
1re Section : **Alcalis organiques artificiels**
(2e PARTIE : *Série aromatique*)

Par M. Edme BOURGOIN
Professeur à l'École supérieure de pharmacie, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER,
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1887



Offert par l'auteur à la bibliothèque de l'école de Pharmacie
Bourgoin

DEUXIÈME PARTIE



SÉRIE AROMATIQUE

GÉNÉRALITÉS

BASES ARTIFICIELLES AROMATIQUES.

On sait qu'on donne le nom de *série aromatique* à l'ensemble des composés qui dérivent des carbures benzéniques. Toutefois, il n'existe pas entre ces dérivés et ceux de la série grasse une ligne de démarcation absolue, car si les carbures benzéniques ne sont pas saturés, néanmoins ils se comportent dans la plupart de leurs réactions comme des carbures forméniques.

Dans les carbures aromatiques, comme dans les carbures gras, on peut former des dérivés par substitution. Vient-on à y remplacer les éléments d'une molécule d'hydrogène par une molécule d'ammoniaque, on obtient une amine aromatique; c'est ainsi que la benzine engendre l'aniline :

$$C^{12}H^4(H^2) + AzH^3 = H^2 + C^{12}H^4(AzH^3).$$

Mais on rencontre dans la série aromatique un caractère fondamental : c'est la tendance à l'isomérie, tendance beaucoup plus prononcée ici que dans la série grasse. Soit la formule :

$$C^{14}H^9Az.$$

A cette formule répondent la toluidine, la benzylamine et la lutidine.

Bien plus, ces bases artificielles peuvent présenter des isoméries de position; par exemple, on connaît l'*ortho*, la *para* et la *métatoluidine*.

Dans la théorie atomique, on explique la formation de ces isomères de la manière suivante :

L'entrée du groupe AzH^2, à la place de l'hydrogène des carbures C^nH^{2n-6}, peut se faire dans le noyau aromatique ou dans la chaine latérale.

Dans le premier cas, les réactions génératrices peuvent porter sur deux atomes contigus d'hydrogène, ou sur des atomes séparés par un seul atome d'hydrogène, ou sur deux atomes séparés par deux autres atomes d'hydrogène. La formule *dite hexagonale* de la benzine exprime ces isoméries, en attachant un atome d'hydrogène à chacun des sommets de l'hexagone. Mais il ne faudrait pas croire que ces conceptions puissent seules rendre compte de ces isoméries; en effet, ces dernières peuvent s'expliquer encore plus simplement en se rappelant que la benzine se forme synthétiquement par la réunion de trois molécules d'acétylène : on peut donc effectuer les deux réactions successives sur la même molécule d'acétylène, ou bien sur deux molécules contiguës ou non contiguës (Berthelot).

Lorsque la substitution a lieu dans la chaîne latérale, on obtient les amines aromatiques qui correspondent aux ammoniaques composées de la série grasse, comme l'éthylamine et ses homologues :

$$\underbrace{(AzH^2)C^6H^4.CH^3}_{\text{Toluidine.}} \qquad \underbrace{C^6H^5.CH^2(AzH^2)}_{\text{Benzylamine.}}$$

En outre, la benzylamine prend naissance, comme l'éthylamine, par l'action de l'ammoniaque sur les éthers halogénés de l'alcool benzylique, ou par la décomposition du cyanate de benzyle par la potasse caustique, etc. C'est un corps caustique, qui bleuit la teinture de tournesol, attire l'acide carbonique de l'air; bref, elle se comporte comme une base énergique, très soluble dans l'eau.

Au contraire, l'aniline et les homologues ne bleuissent pas la teinture de tournesol rougie par un acide, n'attirent pas l'acide carbonique de l'air, ne se dissolvent qu'en petite quantité dans l'eau.

Tandis que sous l'influence de l'acide azoteux, les amines ordinaires donnent de l'eau et de l'azote, en régénérant l'alcool correspondant, sans fournir de composés intermédiaires, un grand nombre de composés azotés prennent naissance avec les amines aromatiques.

Soumet-on l'aniline à l'action de l'acide azoteux, deux molécules échangent trois équivalents d'hydrogène contre un équivalent d'azote, ce qui fournit un dérivé azoïque, le *diazoamidobenzol :*

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^4Az^2 \\ C^{12}H^7Az \end{matrix}\right\} = C^{24}H^{11}Az^3.$$

Ce dérivé, sous l'influence du même réactif, fournit du *diazobenzol*.

$$C^{12}H^4Az^2,$$

corps qui résulte de la substitution d'un équivalent d'azote à trois équivalents d'hydrogène dans la molécule d'aniline :

$$C^{12}H^7Az + AzO^4H = 2H^2O^2 + C^{12}H^4Az^2.$$

Toutefois, ces dérivés diazoïques sont peu stables : sous des influences diverses,

ils perdent leur azote à l'état libre, fixent les éléments de l'eau et engendrent des phénols :

$$C^{12}H^4Az^2 + H^2O^2 = Az^2 + C^{12}H^4(H^2O^2).$$

Les deux réactions précédentes représentant, l'une la génération, l'autre la destruction de ces composés, s'appliquent surtout à la série aromatique. Lorsque, à l'exemple de Piria, on fait réagir l'acide azoteux sur les autres alcalis, il arrive ordinairement que les deux réactions s'effectuent simultanément : il y a formation d'azote libre et d'un alcool ou d'un acide. Par exemple, dans ces circonstances, la glycollamine engendre de l'acide glycollique :

$$C^4H^2(AzH^2)O^4 + AzO^4H = H^2O^2 + Az^2 + C^4H^2(H^2O^2)O^4.$$

Par suite de la grande stabilité des dérivés halogénés des carbures aromatiques, on ne peut obtenir les bases correspondantes en attaquant ces dérivés par l'ammoniaque ; ainsi les chlorobenzines, traitées par l'ammoniaque, ne fournissent point d'amines aromatiques. Pour préparer ces dernières, on réduit par l'hydrogène les hydrocarbures nitrés :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{12}H^5(AzH^2).$$

Cette réduction, opérée d'abord par Zinin avec le sulfhydrate d'ammoniaque, s'effectue maintenant plus commodément, soit à l'aide du fer et de l'acide acétique, soit au moyen d'un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique concentré, ou d'une dissolution de chlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 6SnCl + 6HCl = C^{12}H^5(AzH^2) + 2H^2O^2 + 3Sn^2Cl^4.$$

On a aussi proposé l'emploi de l'acide iodhydrique, en présence d'un peu de phosphore.

Bien que l'aniline et ses congénères ne bleuissent pas le tournesol, ce sont cependant des bases nettement caractérisées, car, non seulement elles s'unissent aux acides, mais elles réagissent sur les chlorures acides des métaux lourds.

D'ailleurs, l'hydrogène du groupe (AzH^2) dans l'aniline,

$$C^{12}H^7Az = Az\begin{cases} C^{12}H^5 \\ H \\ H, \end{cases}$$

peut être remplacé, comme dans l'éthylamine, par un radical alcoolique ou même acide; en d'autres termes, elle peut s'unir aux alcools, avec perte des éléments de l'eau, pour engendrer de nouvelles bases artificielles. En outre, l'aniline et ses dérivés ont toujours un point d'ébullition élevé et se font remarquer par leur peu de solubilité dans l'eau. Enfin, l'aniline et ses homologues ont pour caractéristique de s'altérer et de brunir à l'air.

La troisième série d'alcaloïdes isomères avec les précédents et répondant à la formule

$$C^{2n}H^{2n-5}Az,$$

comprend des alcalis dérivés des aldéhydes, et appartenant à la série pyridique. Ces nouvelles bases se dintinguent de leurs isomères par leur caractère de base tertiaire. On peut admettre, en principe, qu'elles dérivent des aldéhydes, ou, si l'on veut, de l'allylène, C^6H^4, et des carbures homologues, substitués à l'acétylène dans la pyridine. On doit donc encore retrouver ici un grand nombre de corps de même formule et métamériques.

De nombreuses méthodes synthétiques ont été imaginées dans ces dernières années pour obtenir des alcalis artificiels et on conçoit leur importance, puisqu'elles peuvent conduire à la synthèse des alcalis organiques naturels.

C'est ainsi que la quinoléine, retirée à l'origine d'un alcaloïde naturel, la cinchonine, a été préparée synthétiquement par Skraup au moyen d'un mélange d'aniline, de nitrobenzine, de glycérine et d'acide sulfurique. Skraup a appliqué ce procédé à la synthèse des *toluquinoléines*, isomères des lépidines; à celles de la *naphtoquinoléine*, de la *phénanthroline*, de la *méthylphénanthroline*, etc.

En faisant réagir la chlorhydrine éthylénique sur les ammoniaques secondaires, Ladenburg a obtenu de nouvelles bases tertiaires oxygénées, pouvant en général distiller sans décomposition, possédant à la fois les propriétés des alcools et des amines. Ces bases, que l'auteur a d'abord appelées *alcamines*, puis *alkines*, jouissent en effet de la propriété de s'éthérifier et de fournir des éthers, les *alkéines*, qui possèdent des propriétés basiques et se rapprochent des alcalis naturels. D'ailleurs, la *p*-rosaniline et ses homologues peuvent être considérés comme des alcalis doués d'une *fonction alcoolique*, car le chlorhydrate de rosaniline se comporte comme un éther chlorhydrique (Rosenstiehl).

On retrouve donc dans la série aromatique ces alcalis artificiels à *fonction mixte*, qui ont été si bien étudiés dans la série grasse.

Fischer, qui a découvert les *combinaisons hydraziniques*, a préparé plusieurs alcaloïdes nouveaux en étudiant les produits de condensation des aldéhydes avec les amines aromatiques. Chauffe-t-on l'aldéhyde benzoïque, par exemple, avec du chlorhydrate d'aniline, du chlorure de zinc et un peu d'eau, on obtient le *diamidotriphénylméthane*, base diazotée qui conduit à la synthèse de matières colorantes.

Citons encore, parmi les bases artificielles qui ont été déczites dans ces dernières années : les *amidines*, les *aldéhydines*, les *quinoxalines*, les *bases dérivées de la quinoléine*, les amines qui dérivent des amides sous l'influence du brome, etc., etc.

La classification des bases aromatiques est analogue à celle des bases de la série grasse :

1° On les sépare en bases monoazotées, diazotées, triazotées, polyazotées, suivant la quantité d'azote qu'elles renferment.

2° Chaque groupe est divisé en séries d'après le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène.

3° L'homologie entre en ligne de compte, comme dans la série grasse. C'est ainsi que l'étude des toluidines suit celle de l'aniline, etc.

CHAPITRE PREMIER

ANILINE

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^7Az = C^{12}H^4(AzH^3). \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^7Az = C^6H^5.AzH^2. \end{cases}$$

Syn. : *Cristalline*, — *Kyanol*, — *Benzidam*, — *Amidobenzol*, — *Phénylamine*.

Historique.

L'aniline, premier terme alcaloïdique de la série aromatique, a été découverte en 1826 par Unverdorben, dans la distillation sèche de l'indigo; il lui avait donné le nom de *cristalline*, en raison de la beauté des sels cristallisés qu'elle forme avec les acides; elle fut retrouvée en 1834 dans le goudron de houille par Runge, qui la décrivit sous le nom de *Kyanol* (κυανὸς, bleu). En 1840, Fritzsche l'obtint plus régulièrement en décomposant par la chaleur l'un des dérivés de l'indigo (*Indigotifera Anil*), l'acide anthranilique ou acide orthoamidobenzoïque :

$$C^{14}H^7AzO^4 = C^2O^4 + C^{12}H^7Az.$$

Zinin l'obtint à son tour en réduisant la nitrobenzine, dès l'année 1842, par le sulfhydrate d'ammonium et donna au produit ainsi obtenu le nom de *benzidam*. Enfin, l'année suivante, dans l'un de ses premiers travaux, Hofmann, qui a fait depuis tant d'admirables travaux, démontra l'identité de tous ces corps : cristalline, kyanol, aniline, benzidam.

Comme l'aniline dérive régulièrement du phénol, au même titre que l'éthylamine dérive de l'alcool,

$$C^{12}H^6O^2 \ldots \quad C^{12}H^4(H^2O^2) \ldots \quad C^{12}H^4(AzH^3),$$

on lui donne encore le nom de *phénylamine*.

L'aniline a été étudiée par un grand nombre de chimistes : Fritzsche, Zinin, Hofmann, Gerhardt, Beilstein et Kurbatow, etc., etc. Depuis la découverte des magnifiques matières colorantes connues sous le nom de *couleurs d'aniline*, elle est devenue la base d'une grande industrie, et cette circonstance a puissamment contribué au développement de son histoire chimique.

Formation.

L'aniline prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans la distillation sèche de l'indigo (Unverdorben) ; ou mieux, en chauffant ce corps avec la potasse (Fritzsche) :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{Indigo.}} + 4KHO^2 + H^2O^2 = 2C^2K^2O^6 + 2H^2 + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}},$$

ou encore, en distillant avec de la potasse de l'isatine (Hofmann) ou de l'acide orthoamidobenzoïque :

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^4}_{\text{Isatine.}} + 4KHO^2 = 2C^2K^2O^6 + H^2 + C^{12}H^7Az ;$$

2° Dans la distillation de la houille (Runge), de la tourbe et des matières animales azotées (Anderson) ;

3° Dans l'action de l'ammoniaque sur la benzine, au rouge, mais en petite quantité (Berthelot) :

$$C^{12}H^6 + AzH^3 = C^{12}H^4(AzH^3) + H^2 ;$$

4° En très petite quantité, lorsqu'on chauffe pendant plusieurs semaines le phénol avec de l'ammoniaque (Laurent et Hofmann) ; suivant Berthelot, cette réaction n'a pas lieu, même à la température de 360°. On obtient aussi un résultat négatif, suivant Girard et de Laire, lorsqu'on chauffe vers 300° un mélange de phénol, d'acide chlorhydrique et de chlorure d'ammonium, malgré les affirmations contraires de Dusart et Bardy ;

5° Dans l'action des réducteurs les plus divers sur la nitrobenzine (Zinin) :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{12}H^5(AzH^2) ;$$

6° Par l'action de la chaleur sur l'*azoxybenzol*,

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2 ;$$

ou sur son produit de réduction, l'*hydrazobenzol :*

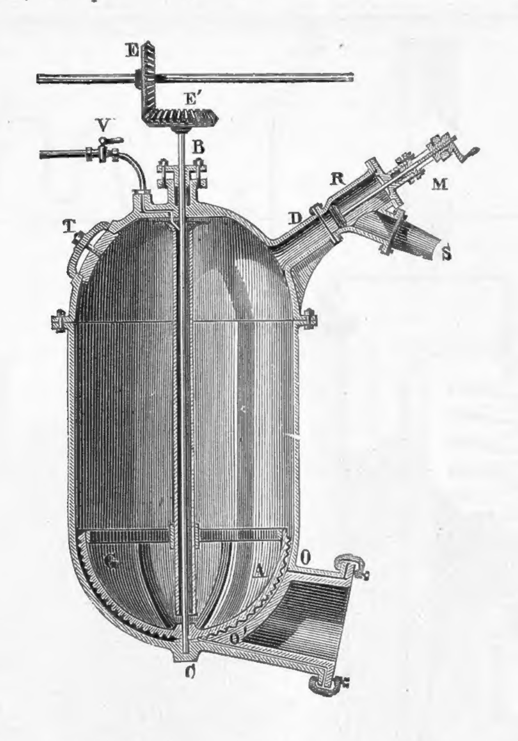
$$2C^{24}H^{12}Az^2 = 2C^{12}H^7Az + C^{24}H^{10}Az^2.$$

Préparation.

L'aniline se prépare aujourd'hui en réduisant la nitrobenzine par le procédé de Béchamp, c'est-à-dire, en employant comme réducteur un mélange de fer métallique et d'acide acétique.

A cet effet, on introduit dans une cornue tubulée 10 parties d'acide acétique à 80°, autant de nitrobenzine et 12 parties de limaille de fer. Au bout de quelques minutes, il se déclare une réaction tumultueuse et une certaine quantité d'aniline passe dans le récipient. Lorsque la réaction s'est calmée, on cohobe, puis on distille en chauffant modérément : il passe à la distillation un mélange d'eau et d'aniline.

Dans l'industrie, on opère la réaction dans de vastes chaudières en fonte,



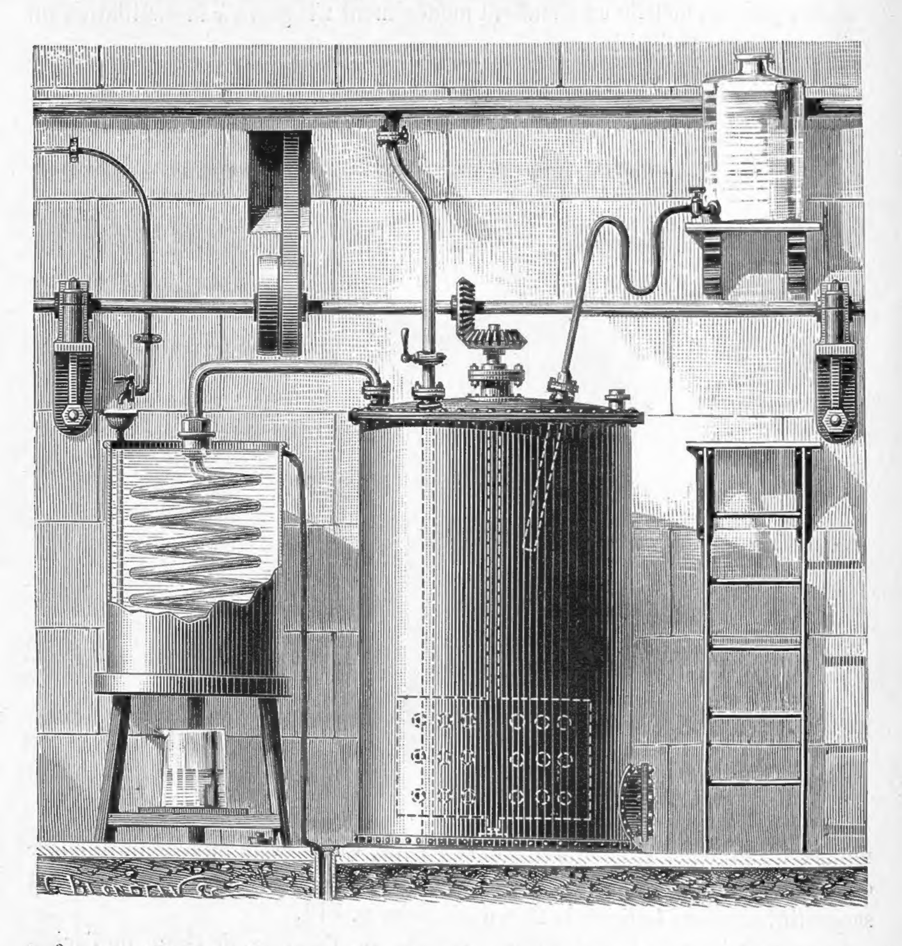
munies d'agitateurs et chauffées par la vapeur, qui pénètre au fond de la chaudière. On peut distiller à la vapeur et condenser les produits formés dans un serpentin, comme l'indique la figure ci-après, p. 312.

Le produit brut de la distillation renferme de l'aniline, de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétone, de la benzine ; on le sature, jusqu'à réaction fortement alcaline, de manière à séparer l'eau ; le liquide huileux qui se sépare est soumis à la rectification. Il passe d'abord de l'acétone, puis de la benzine (indice d'une mauvaise fabrication) ; et, en dernier lieu, de l'aniline, de 180 à 230°. On rectifie de nouveau, de manière à recueillir ce qui passe de 180 à 210°, ce qui constitue l'aniline commerciale. On peut opérer ces rectifications sur la chaux vive, qui retient l'acide acétique et la petite quantité d'eau ayant échappé à la saturation.

Les résidus de cette seconde rectification, *queues d'aniline*, renferment un certain nombre de corps qui ont été étudiés par Hofmann : xénylamine, phénylène-diamine, etc.

Aujourd'hui, lorsque la réduction est opérée, on préfère saturer directe-

ment par la soude l'acétate d'aniline, décanter l'aniline qui surnage, et entraîner par un courant de vapeur d'eau les petites portions d'alcali qui restent dans l'appareil. Lorsqu'on opère ainsi la préparation de l'aniline, on remplace souvent l'acide acétique par l'acide chlorhydrique.



On a aussi proposé, pour opérer la réduction, les corps suivants : le zinc ou l'étain et l'acide chlorhydrique (Hofmann); la poudre de zinc et l'eau (Kremer); l'arsénite de sodium à chaud (Wöhler); la potasse alcoolique, réactif qui donne en outre de l'azobenzide et de l'acide oxalique (Hofmann et Muspratt); le glucose, en présence de la potasse (Vohl); Kremer, par exemple, recommande l'emploi de 2,5 de zinc et 5 parties d'eau pour une partie de nitrobenzine :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + H^2O^2 + 3Zn^2 = 6ZnO + C^{12}H^5(AzH^2).$$

Suivant Brimmeyr, le fer et la fonte pulvérisée sont capables de transformer la nitrobenzine en aniline, sans acide acétique. Coblenz préconise l'emploi d'un mélange de fonte ordinaire et de fonte recouverte d'un dépôt galvanique

de cuivre, etc.; mais le procédé Béchamp est celui qui a donné, jusqu'à présent, les meilleurs résultats.

Lorsqu'on veut purifier l'aniline du commerce, on y ajoute 20 % d'acide sulfurique étendu et on distille le mélange; on recommence l'opération sur le produit distillé, mais seulement avec 10 % d'acide et on rectifie, de manière à recueillir ce qui passe de 182 à 185°, cette portion est transformée entièrement en sulfate et ce sel est trituré avec de l'éther, en quantité insuffisante pour tout dissoudre ; le sulfate de toluidine, qui est le plus soluble entre en dissolution ; on distille le sulfate d'aniline avec une lessive alcaline, on sèche la base et on la rectifie une dernière fois (Girard et de Laire).

Propriétés physiques.

L'aniline est un liquide incolore, mobile, très réfringent; elle est douée d'une odeur aromatique particulière, qui n'est pas désagréable au début, mais qui finit par affecter péniblement les sens; sa saveur est âcre et brûlante. Sa densité à zéro est égale à 1,0361 (Kopp), à 1,02 à 16° (Hofmann), 1,024 à 17°,5 (Lucius). Pour les températures comprises entre 6°,8 et 153°,7, son volume est exprimé par la formule suivante :

$$V = 1 + 0,0008173t + 0,0000009191t^2 + 0,0000000062784t^3.$$

La densité de vapeur expérimentale est de 3,21 (Baral), et son indice de réfraction est de 1,577.

Elle bout à 182° (Hofmann), à 182°,5-182°,6, sous la pression de 0,7384 (Brühl), à 183°,7 (corr. Thorpe). Elle se solidifie dans un mélange réfrigérant en une masse cristalline fusible à — 8°; mais pour peu qu'elle ne soit pas absolument pure, si elle contient par exemple une petite quantité de pseudotoluidine, elle reste liquide au-dessous de — 20° (Lucius). Ces observations ont été vérifiées par Hofmann sur de l'aniline pure provenant de l'indigo et sur celle qu'on retire de l'hydrazobenzol.

L'aniline n'agit pas sur la lumière polarisée, ne conduit pas l'électricité et sa conductibilité pour la chaleur est environ moitié moindre que celle du mercure (Guthrie).

Elle exige 31 parties d'eau pour se dissoudre, à la température de 12° (Strecker). Par contre, elle se dissout en petite quantité dans l'eau ; 100 parties d'une solution aqueuse, saturée à 16°, en contient 3,11 ; elle en renferme 3,58 à 56° et 5,18 à la température de 82°. D'après Alexeyew, la solubilité dans 100 parties d'eau est un peu plus considérable : 4,58 à 8°, 5,43 à 39° et 6,04 à 68°,6. Ces solutions aqueuses présentent une réaction alcaline extrêmement faible.

Dans certaines conditions, l'aniline paraît se combiner avec l'eau pour former un hydrate.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'esprit de bois, le sulfure de carbone, les essences et les huiles. Elle dissout à chaud

le phosphore, le soufre, le camphre, la colophane, tandis que l'arsenic, le copal, le caoutchouc y sont insolubles. Les acides la dissovent aisément en se combinant avec elle. Enfin, sa vapeur brûle avec une flamme fuligineuse.

C'est une base éminemment toxique. Un lapin auquel on administre seulement 0,50 d'aniline est atteint de spasmes violents, de paralysie, avec dilatation de la pupille; toutefois, appliquée directement sur l'œil, elle détermine la contraction de cette dernière (Wöhler et Frerichs). Les grenouilles et les sangsues meurent dans de l'eau agitée avec de l'aniline, et cette solution tue les plantes qu'on y plonge. Elle exerce sur l'organisme humain une action délétère ; à l'état de vapeur, son action porte principalement sur le système nerveux et peut déterminer la mort. La dilatation de la pupille, l'insensibilité, le refroidissement des extrémités, la coloration violette des lèvres, des gencives, des ongles et de la conjonctive : tels sont les caractères distinctifs de l'empoisonnement par l'aniline.

Malgré sa faible alcalinité, l'aniline précipite les oxydes de fer, de zinc et l'alumine ; la potasse et la soude décomposent les sels d'aniline, mais non l'ammoniaque ; toutefois, à chaud, les sels ammoniacaux sont décomposés par l'aniline.

Propriétés chimiques.

Exposée à l'air, l'aniline jaunit, se colore en rouge et en brun et finit par se transformer en une masse résineuse foncée, qui se dissout dans l'eau avec une coloration brune.

Lorsqu'on fait passer ses vapeurs dans un tube incandescent, elle donne un dépôt de charbon, de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammonium, et on recueille un liquide brun qui renferme de la benzine, du benzonitrile, une petite quantité d'une substance neutre et une base bouillant à une haute température (Hofmann). D'après Graebe, il se forme dans cette décomposition profonde, une petite quantité de *carbazol*, $C^{24}H^9Az$:

$$2C^{12}H^7Az = C^{24}H^9Az + AzH^3 + H^2.$$

La présence de la chaux, comme l'avaient annoncé Braun et Greiff, n'est pas nécessaire pour déterminer la formation du carbazol ou *diphénylimide* (Graebe).

L'aniline n'est pas altérée par l'eau, même à la température de 210° (Berthelot).

Les agents oxydants déterminent des réactions caractéristiques.

Lorsqu'on place une solution de sulfate d'aniline dans une capsule de platine en communication avec le pôle positif, tandis que le pôle négatif plonge dans le liquide, celui-ci prend bientôt une belle coloration bleue, qui passe ensuite au violet et au rouge (Letheby).

Chauffée avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, l'aniline fournit de l'ammoniaque et une petite quantité de quinon, mais la majeure partie subit une décomposition plus profonde (Hofmann). En disso-

lution dans l'acide sulfurique concentré, quelques gouttes de bichromate de potassium produisent une coloration bleue, fugitive. Cette réaction, découverte en 1853 par Beissenhirz, a été appliquée industriellement pour la préparation de la mauvéine.

Le permanganate de potassium, avec une dissolution très étendue d'aniline, donne des traces d'axoxybenzide et d'hydrazobenzide (Glaser).

L'eau oxygénée fournit avec une solution acétique d'aniline, sous l'influence d'une douce chaleur, un précipité d'azobenzol (Al. Leeds).

L'anhydride chromique enflamme l'aniline.

L'acide chromique, dans des solutions aqueuses, produit, suivant la concentration, un précipité vert, noir ou bleu. L'acide iodique, dans des circonstances analogues, donne naissance à des matières colorantes bleues, rouges ou vertes (Lauth).

Les hypochlorites colorent les solutions d'aniline en un beau bleu violacé, qui vire peu à peu au rouge sale, surtout en présence des acides (Runge). Cette réaction est très sensible, car elle permet de déceler de très faibles quantités de base ; il faut éviter la présence des sels ammoniacaux ; en outre, la réaction est moins nette en présence des acides (Tollens). D'après Jacquemin, une solution très étendue, traitée successivement par le chlorure de chaux et par quelques gouttes de chlorure d'ammonium, fournit une coloration rose, alors que la dissolution est à $\frac{1}{250\,000}$.

Suivant Conrad Laar, les acides hypochloreux, bromique, iodique, chlorique, permanganique, colorent l'aniline en violet, tandis que les peroxydes de plomb et de manganèse fournissent une coloration bleue.

Avec l'acide arsénique, le nitrate et le chlorure mercuriques, le chlorure stannique ou le sesquichlorure de carbone, on observe des colorations violettes, de nuances variables, dues à la formation de la violaniline ; s'il y a de la toluidine en présence, on obtient une matière colorante rouge, qui n'est autre chose que la rosaniline.

Traitée à froid par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, en solution moyennement concentrée, l'aniline se colore en bleu et il se dépose bientôt un corps bleu. Cette matière, qui se produit encore dans une foule de réactions oxydantes, n'est autre chose que du noir d'aniline ; à chaud, le même mélange engendre une matière résineuse rouge, d'où l'on peut extraire par l'alcool bouillant du phénol trichloré et du quinon perchloré (Hofmann).

L'acide azotique concentré et froid colore l'aniline en bleu ; sous l'influence d'une douce chaleur, la teinte passe au jaune et il s'établit une réaction énergique, avec formation de mono, de bi ou de trinitrophénol, suivant la concentration de l'acide.

Le ferricyanure de potassium, en présence de l'acide chlorhydrique, fournit une matière colorante violette, la *lydine* (Guyot).

L'aniline réagit violemment sur l'hypoazotide ; le produit se charbonne et on peut en extraire, par l'eau bouillante, une substance cristallisée en longues aiguilles, d'un rouge sombre, fusibles à 123° (Leeds).

Les corps réducteurs donnent aussi naissance à des dérivés intéressants.

Chauffée à 280° avec 20 parties d'une solution d'acide iodhydrique saturée à zéro, l'aniline fournit de la benzine et de l'ammoniaque :

$$C^{12}H^7Az + H^2 = C^{12}H^6 + AzH^3.$$

Il se forme en outre un peu de matière charbonneuse et il se dégage une très petite quantité de gaz (Berthelot). Avec un grand excès d'acide, la benzine d'abord formée, se transforme finalement en hydrure d'hexyle :

$$C^{12}H^6 + 3H^2 = C^{12}H^{14}.$$

L'acide azoteux donne lieu à des réactions différentes, suivant les conditions dans lesquelles on opère.

Lorsqu'on le fait passer dans une dissolution aqueuse de nitrate d'aniline ou qu'on traite le chlorhydrate par le nitrite de potassium, il se dégage de l'azote et il y a production de phénol (Hunt) :

$$C^{12}H^7Az + AzO^4H = H^2O^2 + Az + C^{12}H^6O^2.$$

Mais il se forme beaucoup de phénol nitré dans cette réaction (Hofmann).

Suivant Matthiessen, la réduction a lieu en deux phases : il se forme d'abord du phénol et de l'ammoniaque, puis celle-ci se décompose ensuite en azote et en eau

$$AzH^3 + AzO^4H = Az^2 + 2H^2O^2.$$

L'action est tout à fait différente lorsqu'on opère en présence de l'alcool : à froid et avec un excès d'aniline, il y a formation de diazo-amidobenzol :

$$2C^{12}H^7Az + AzO^4H = C^{24}H^{11}Az^3 + 2H^2O^2.$$

A chaud, on observe la formation d'une base isomère, l'*amido-diphénylimide ;* enfin, à froid, et en présence d'un excès d'acide azoteux, c'est le *diazobenzol* qui prend naissance :

$$C^{12}H^7Az + AzO^4H = C^{12}H^4Az^2 + 2H^2O^2.$$

L'action des halogènes sera exposée plus loin.

Traitée par le potassium, l'aniline donne de l'ammoniaque et de l'azobenzide (Caventou et Girard) ; avec un dérivé alcoolique d'aniline, il y a formation d'une ammoniaque composée.

Le soufre se dissout dans l'aniline bouillante, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de divers produits, notamment de la thianiline, $C^{24}H^{12}Az^2S^2$ (Merz et Weith).

Avec le sulfure de carbone, on obtient du phénylsulfocarbamide, corps qui prend également naissance dans la distillation d'un mélange d'aniline, d'acide sulfurique et de sulfocyanate de potassium.

L'acide sulfurique seul, suivant les conditions de l'expérience, fournit les acides sulfanilique et disulfanilique.

L'anhydride phosphorique réagit avec violence, sans doute avec formation d'acide phosphanilique.

Chauffée avec les acides organiques, l'aniline fournit des anilides ou des acides phénylamiques, suivant la nature de l'acide.

Les éthers bromhydriques et iodhydriques réagissent sur l'aniline comme sur les monamines primaires, c'est-à-dire en formant successivement des monamines secondaires, tertiaires ou des alcalis de la quatrième espèce, tels que la méthylaniline, la diméthylaniline, l'iodure de triéthylphénylammonium.

Avec le bromure d'éthylène, on obtient à chaud une diamine, l'*éthylène-diphényl-diamine ;* si le réactif est en excès, on obtient trois bases différentes (Hofmann). Le chlorure d'éthylidène, dans des conditions analogues, ne donne que le diéthylidène-diphényldiamine.

Chauffée à l'état de chlorhydrate avec un alcool, l'aniline engendre vers 230°, non une base secondaire ou tertiaire, mais un dérivé de substitution directe, comme l'éthyl, l'isobutyl ou l'amylamido-benzine (Studer) ; même réaction à 170°, en présence du chlorure de zinc (Merz et Weith, Calm, Benz).

Avec le chloroforme, vers 180°, on obtient la méthényldiphényl-diamine ; en présence de la potasse alcoolique, il se forme de l'isocyanure de phényle (Hofmann).

Le tétrachlorure de carbone engendre, vers 170°, de la triphénylguanidine et de la rosaniline. La chloropicrine fournit les mêmes produits (Basset).

En chauffant l'aniline commerciale avec l'éthylène perchloré, ou mieux encore avec du bromure de chloréthose cristalisé, la réduction s'effectue dans le dernier cas à 140-150° ; il reste dans la cornue du bromhydrate de rosaniline et il passe à la distillation de l'éthylène perchloré parfaitement pur (Bourgoin).

$$3C^4Cl^4Br^2 + C^{12}H^7Az + 2C^{14}H^9Az = 6HBr + C^{40}H^{19}Az^3 + 3C^4Cl^4.$$

En présence du dichlorhydrate de camphène, l'aniline s'empare de l'acide chlorhydrique et met du terpilène en liberté (Lauth et Oppenheim).

Les aldéhydes de la série grasse réagissent sur l'aniline avec formation d'eau et de diamines. Par exemple, avec l'aldéhyde ordinaire, on obtient l'*éthylidène-diphényl-diamine*

$$C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^4H^2 (C^{12}H^7Az)^2.$$

Semblablement, le chloral engendre la *trichloréthylidène-diphényldiamine.* Les aldéhydes secondaires n'ont pas d'action.

Le furfurol s'unit directement avec deux molécules d'aniline, ce qui fournit la *furfuraniline*, $C^{34}H^{18}Az^2O^4$, matière rouge, amorphe, susceptible de donner des sels cristallisés (Stenhouse). On obtient, par exemple, le chlorhydrate lorsqu'on mêle des dissolutions alcooliques de furfurol et de chlorhydrate d'aniline, avec excès d'aniline ; il se produit une coloration rouge intense et le mélange se prend bientôt en une belle masse cristalline, à reflets irisés.

Les hydrates de carbone, comme les glucoses, le sucre de lait, la dextrine,

perdent également de l'eau sous l'influence de l'aniline, pour engendrer des combinaisons phényliques (Schiff, Sachsse) :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^7Az).$$

L'hélicine, qui est également un aldéhyde, se comporte d'une manière analogue.

Les chlorures acides donnent de l'acide chlorhydrique et les anilides correspondants.

Avec le chlorure de soufre, la réaction est très énergique, mais les produits qui prennent naissance sont encore mal connus. La présence du sulfure de carbone, employé comme dissolvant, modère la réaction et on obtient dans la première phase de la réaction, du diphénylsulfocarbamide, du chlorhydrate d'aniline et du soufre ; dans la seconde, de la triphénylguanidine, de l'essence de moutarde phénylique et un dépôt de soufre (Clam et Krall).

$$4C^{12}H^7Az + 2S^2Cl + C^2S^4 = C^{26}H^{12}Az^2S^2 + 2(C^{12}H^7AzHCl) + 3S^2.$$

$$\underbrace{3C^{26}H^{12}Az^2S^2}_{\text{Sulfocarbanilide.}} + 2S^2Cl = \underbrace{C^{38}H^{17}Az^3.HCl}_{\text{Triphényl-guanidine.}} + \underbrace{C^{14}H^5AzS^2}_{\text{Essence phénylique.}} + HCl + 3S^2.$$

L'oxychlorure de carbone donne du chlorhydrate d'aniline et de la diphénylurée ; l'éther chloroxycarbonique, de l'éther phénylcarbamique.

A 160°, l'aniline change l'urée en diphénylurée, avec dégagement d'ammoniaque (Baeyer) :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2C^{12}H^5.AzH^2 = 2AzH^3 + C^2H^2(C^{12}H^5)^2Az^2O^2.$$

Le trichlorure de phosphore exerce sur l'aniline une réaction énergique : il se produit une masse blanche qui paraît renfermer du phosphotrianilide. Avec le perchlorure, on obtient une masse peu colorée qui, épuisée par l'eau, constitue un résidu cristallin répondant à la formule

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} PhO^2 \\ (C^{12}H^5)^3. \end{matrix} \right.$$

Suivant Schiff, l'oxychlorure de phosphore engendre du *triphénylphosphamide*, et le sulfochlorure, du *triphénylsulfophosphamide*.

Un mélange d'aniline, de trichlorure et de diphénylurée se prend en une masse d'où l'on peut extraire du chlorhydrate d'α-triphénylguanidine et de l'acide phosphoreux (Merz et Weith) ; la même base prend naissance lorsqu'on fait passer, vers 170°, un courant d'acide carbonique dans un mélange d'aniline et de trichlorure.

Le chlorure éthylsulfurique, $S^2Cl(C^4H^5)O^6$, réagit énergiquement sur l'aniline, en donnant naissance à une masse verte ; en lavant celle-ci à l'alcool pour enlever le chlorhydrate d'aniline, il reste un corps blanc, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisant dans l'eau bouillante en tables rhomboïdales, lim-

pides, qui s'effleurissent et brunissent au contact de l'air. Ce corps est l'acide sulfanilique :

$$C^{12}H^7Az + S^2Cl(C^4H^5)O^6 = C^4H^5Cl + C^{12}H^7Az.S^2O^6.$$

Il se dégage dans cette réaction du chlorure d'éthyle (Wenghöffer).

Le chlorure de cyanogène transforme l'aniline en *diphénylguanidine* (mélanidine) :

$$C^2AzCl + 2C^{12}H^7Az = C^{26}H^{13}Az^3.HCl.$$

En solution aqueuse, il y a formation de *phénylurée* (Hofmann) :

$$C^2AzCl + 2C^{12}H^7Az + H^2O^2 = C^{12}H^7Az.HCl + C^2H^3(C^{12}H^5)Az^2O^2.$$

Enfin, avec une solution éthérée, on obtient du *cyanilide* (Cloëz et Cahours) :

$$C^2AzCl + 2C^{12}H^7Az = C^{12}H^7Az.HCl + C^{12}H^6(C^2Az)Az.$$

Le bromure de cyanogène se comporte de la même manière. L'iodure donne de l'iodaniline, de l'acide cyanhydrique et une substance brune qui renferme de l'iode.

L'acide cyanique se combine directement avec l'aniline pour former soit du phénylcarbamide, soit du diphénylcarbamide. Avec l'acide persulfocyanique, on obtient à chaud une combinaison cristallisée, ayant pour formule $C^{16}H^9Az^3S^4$.

L'aniline s'unit également avec l'essence de moutarde, à la manière de l'ammoniaque, ce qui donne naissance à la *phénylthiosinnamine*, $C^8H^7(C^{12}H^5)AzS^2$.

Elle donne avec l'éther formique, le *phénylformiamide ;* avec l'orthoformiate d'éthyle, la *méthylène-diphényldiamine* (Wickelhaus); avec l'acéto-acétate d'éthyle, le *carbanilide* ou *diphénylurée* (Oppenheim et Drecht).

L'acide bromacétique réagit déjà sur elle à la température ordinaire pour former du *phénylglycocolle* (Michaelson et Lippmann), tandis que l'éther monochloracétique fournit, vers 130°, du *phénylglycocolle-anilide* (Wischin et Wilm).

En chauffant pendant longtemps à 100° un mélange équimoléculaire d'aniline et de dicyanate de phényle, il y a formation de *triphénylbiuret ;* l'éther allophanique engendre de l'*α-diphénylbiuret*, composé qui prend d'ailleurs naissance directement avec l'aniline et le biuret (Hofmann).

Chauffé vers 250° avec le sel d'une monamine primaire aromatique, notamment avec un chlorhydrate, l'aniline donne naissance à une monamine secondaire et à un sel ammoniacal ; inversement, on peut prendre un sel d'aniline, la base aromatique étant à l'état libre (Girard, de Laire et Vogt).

Comme les aldéhydes proprement dits, les quinons se combinent avec l'aniline pour former des composés particuliers. C'est ainsi qu'avec le quinon ordinaire, il y a formation d'hydroquinon et d'un corps ayant pour formule $C^{36}H^{14}Az^2O^4$:

$$2C^{12}H^7Az + 3C^{12}H^4O^4 = 2C^{12}H^6O^4 + C^{36}H^{14}Az^2O^4.$$

Avec le quinon perchloré, on obtient le dérivé dichloré correspondant,

$$C^{36}H^{12}Cl^2Az^2O^4.$$

L'aniline se combine aussi avec l'isatine : il y a élimination d'une molécule d'eau et formation de *phénylimésatine*, $C^{30}H^{10}Az^2O^2$, corps analogue à l'imésatine de Laurent (Engelhardt).

Lorsqu'on chauffe à une température peu élevée divers glucoses avec l'aniline, on obtient des dérivés cristallins répondant à la formule $C^{24}H^{17}AzO^{10}$:

$$C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^7Az).$$

Sorokine a préparé ainsi les combinaisons du glucose ordinaire, du lévulose et du galactose.

SELS D'ANILINE.

L'aniline se combine avec les acides, hydracides ou oxacides, à la manière de l'ammoniaque, c'est-à-dire intégralement, sans élimination d'eau. A froid, elle est déplacée de ses combinaisons, mais à chaud, c'est l'inverse qui a lieu. Une solution aqueuse d'aniline précipite les sels ferreux et ferriques, ceux de zinc et d'aluminium ; mais elle est sans action sur les solutions des nitrates d'argent et de mercure. Elle donne avec les chlorures de platine et de palladium des précipités jaunes ; avec le chlorure d'or, un précipité brun ; avec les chlorures de mercure et d'étain, des précipités blancs ; avec la noix de galle, des flocons d'un brun jaunâtre, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Les sels d'aniline sont remarquables par la facilité avec laquelle ils cristallisent. Ils sont généralement incolores, mais ils rougissent à l'air, en exhalant une légère odeur ; ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on les chauffe, beaucoup d'entre eux perdent de l'eau et se transforment en anilides ou en acides anilidés. Quelques acides faibles, comme l'acide carbonique, ne paraissent pas susceptibles de se combiner à l'aniline.

Les sels d'aniline donnent avec le chlorure de chaux, contenant un excès de chaux, la réaction violette, caractéristique de l'aniline ; ils colorent en jaune foncé le bois de pin et la moelle de sureau ; mais d'autres bases aromatiques produisent une coloration analogue, à un degré moindre, il est vrai.

Le chlorhydrate d'aniline,

$$C^{12}H^7Az.HCl,$$

cristallise en aiguilles fort solubles dans l'eau et dans l'alcool, pouvant être sublimées sans altération. Il fond à 192° (Pinner) ; sa densité à 4° est égale à 1,2215 (Schröder).

Le *chloroplatinate,*

$$C^{12}H^7Az.HCl.PtCl^2,$$

se forme en ajoutant au sel précédent une solution de chlorure platinique. Il est en aiguilles déliées, d'un jaune orange, peu solubles dans l'alcool éthéré, insolubles dans l'éther. La solution aqueuse noircit à l'ébullition, avec dépôt de platine métallique.

Le protochlorure de platine forme avec l'aniline plusieurs combinaisons, encore peu connues : un *sel violet;* un *sel rose;* un *sel grenat,* $C^{12}H^7Az.PtCl.HCl$.

Le chlorure d'or, versé dans une solution de chlorhydrate, donne un précipité jaune, qui brunit rapidement.

Le chlorhydrate d'aniline et l'aniline s'unissent directement avec un grand nombre de chlorures métalliques, par exemple, avec les chlorures de zinc, de mercure, d'antimoine, d'arsenic, d'étain. On a donné à ces combinaisons les formules suivantes :

$$C^{12}H^7Az.HCl.ZnCl + Aq.$$
$$(C^{12}H^7Az.HCl)^2.HgCl.$$
$$(C^{12}H^7Az.HCl)^3.Sb^2Cl^3 + 3H^2O^2.$$
$$(C^{12}H^7Az.HCl)^3.Bi^2Cl^3 + 3H^2O^2.$$
$$C^{12}H^7Az.HCl.AsCl^3.$$
$$(C^{12}H^7Az.HCl)^2.SnCl^2 + H^2O^2$$
$$C^{12}H^7Az.HCl.SnCl + H^2O^2.$$

Ces sels ont souvent une composition variable, suivant que le chlorure employé est ou non en excès. Tel est le cas du sublimé qui forme, d'après Hofmann les deux combinaisons suivantes :

1° Le *chloromercurate-α,* $C^{12}H^7Az.HgCl$, qui se prépare en ajoutant une solution alcoolique de chlorure mercurique à une solution alcoolique d'aniline, en ayant soin de ne pas précipiter toute l'aniline. Le précipité, lavé dans un filtre avec un peu d'alcool, est sous forme de paillettes nacrées, dégageant déjà de l'aniline vers 60° (Gerhardt).

2° Le *chloromercurate-β,* $C^{12}H^7Az.3HgCl$, qui se forme en présence d'un excès de sublimé : il se dépose à l'état d'aiguilles par l'addition de sublimé à l'eau mère de la préparation du sel précédent. La solution aqueuse jaunit à l'ébullition, en dégageant un peu d'aniline (Hofmann).

Lorsqu'on additionne d'aldéhyde benzoïque une solution d'aniline dans l'acide chlorhydrique concentré, il se forme un précipité jaune, qui disparaît à chaud pour reparaître par le refroidissement sous forme de longues aiguilles jaunes, très déliées ; l'eau décompose ces cristaux, avec séparation de benzaldéhyde. Ils se décomposent également par la dessiccation, et ne sont stables qu'en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Ils contiennent de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'aniline et de l'aldéhyde benzoïque.

On obtient une combinaison analogue lorsqu'on opère en présence du chlorure stannique : il se fait un précipité volumineux, qui laisse déposer par l'acide chlorhydrique chaud la combinaison précédente. La portion soluble cristallise en aiguilles capillaires, qui renferment pour trois molécules de benzaldéhyde, deux molécules de chlorhydrate d'aniline et une molécule de chlorure stannique, Sn^2Cl^4 (Elbers).

Le *chloropalladite d'aniline,*

$$C^{12}H^7Az.PdCl\ (?),$$

prend naissance lorsqu'on ajoute du chlorure de palladium à de l'aniline délayée dans de l'eau. C'est un précipité jaune clair, cristallin, insoluble dans un excès d'aniline (Muller).

On obtient un précipité semblable avec l'iodure de palladium.

Le *bromhydrate d'aniline*,

$$C^{12}H^{7}Az.BrH,$$

est un sel soluble, facilement sublimable, dont les cristaux appartiennent au système orthorhombique (de Lang). Il est moins soluble que le chlorhydrate.

L'*iodhydrate*,

$$C^{12}H^{7}Az.HI,$$

est sous forme d'aiguilles fort solubles dans l'eau et dans l'alcool, moins solubles dans l'éther.

Le *sulfite d'aniline*,

$$2C^{12}H^{7}Az.S^{2}O^{4}\ (?),$$

prend naissance avec l'acide sulfureux et l'aniline, en présence de l'eau. On obtient une masse cristalline jaune, qui perd facilement de l'acide sulfureux à l'air, en se décolorant.

L'aniline fixe directement l'anhydride sulfureux pour former deux combinaisons cristallisées.

Le *sulfate d'aniline*,

$$(C^{12}H^{7}Az)^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

se prépare directement avec l'acide sulfurique. Purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, il se dépose en paillettes incolores, possédant un éclat argentin. Il est très soluble dans l'eau, à peine dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther; à 4°, son poids spécifique est égal à 1,377. Il rougit peu à peu à l'air, surtout à l'humidité. Il est inaltérable à 100° ; mais, par une plus forte chaleur, il se charbonne en dégageant de l'aniline, puis de l'acide sulfureux.

Le *sulfate acide* se forme en présence d'un excès d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. Il est peu stable, car l'humidité le dédouble lentement en acide et sulfate neutre.

Le *sulfate double d'aniline et de cuivre*,

$$2C^{12}H^{7}Az.S^{2}Cu^{2}O^{8},$$

se produit, d'après Gerhardt, sous forme d'un précipité vert et cristallin, lorsqu'on ajoute du sulfate de cuivre à une solution d'aniline. L'eau bouillante le

décompose, avec dégagement d'aniline; en même temps, il se dissout du sulfate d'aniline, tandis qu'il se dépose du sous-sulfate de cuivre.

Le sulfate d'aniline ne paraît pas susceptible de donner des sels doubles avec les sulfates de nickel et d'aluminium.

Le *dithionate d'aniline*, est un sel cristallisé (Malezenski), ayant pour formule

$$(C^{12}H^7Az)^2.S^4H^2O^{12}.$$

L'*iodate d'aniline*,

$$C^{12}H^7Az.IO^6H,$$

est un sel cristallisé qui a pour densité 1,48, à la température de 13° (Clarke et Beamer).

Le *nitrate d'aniline*,

$$C^{12}H^7Az.AzO^6H,$$

se sépare, après quelque temps, d'un mélange d'acide azotique étendu et d'aniline, sous forme d'aiguilles concentriques, qu'on purifie par compression et recristallisation. L'eau mère est colorée en rouge et les parois se recouvrent d'une belle efflorescence bleue. Chauffés doucement, les cristaux fondent et se transforment partiellement en une vapeur incolore, qui se condense en cristaux très fins.

Le *fluorure de silicium* transforme l'aniline en une masse blanche qui, épuisée par l'alcool bouillant, fournit à la sublimation une substance incolore, que Laurent appelle *fluosilicanilide*, et à laquelle il donne pour formule

$$C^{48}H^{27}Az^2Fl^{11}Si^4 + 3H^2O^2.$$

Les *arséniates d'aniline* sont au nombre de deux :

1° *Le sel neutre*,

$$(C^{12}H^7Az)^2.AsH^3O^8,$$

qui cristallise dans l'alcool en paillettes brillantes, d'une blancheur éclatante, solubles dans l'eau et dans l'aniline. Il fond vers 140°, commence à se décomposer vers 160°, en laissant un résidu d'arséniate acide.

2° *Le sel acide*,

$$C^{12}H^7Az.AsH^3O^8,$$

cristallise en aiguilles incolores, qui se décomposent au-dessus de 160°, en donnant de l'eau, de l'acide arsénieux, de la violaniline, de l'arsénianilide et des produits ulmiques, si la température n'a pas été élevée trop brusquement. Il n'y a pas formation de rosaniline, si le sel est exempt de toluidine (Girardet de Laire).

Les *phosphates d'aniline* sont également au nombre de deux :

1° *Le sel neutre,*

$$2C^{12}H^7Az.PhH^3O^8,$$

qui s'obtient en ajoutant de l'aniline en excès à une solution concentrée d'acide phosphorique ; il se forme une masse blanche, qui cristallise dans l'alcool bouillant sous forme de paillettes nacrées, d'un rouge clair, sans odeur, à réaction légèrement acide. Il est très soluble dans l'eau et dans l'éther, beaucoup moins dans l'alcool. Il commence à se décomposer au voisinage de 100° (Nicholson).

2° *Le sel acide,*

$$C^{12}H^7Az.PhH^3O^8,$$

s'obtient en ajoutant de l'acide phosphorique au sel précédent, tant qu'il se forme un précipité avec le chlorure de baryum. Au bout de quelques heures, la solution concentrée au bain-marie laisse déposer de belles aiguilles soyeuses, qu'on lave à l'éther et qu'on dessèche sur une brique poreuse. Il n'est pas stable, car l'eau le transforme en sel neutre

Le pyrophosphate d'aniline,

$$2C^{15}H^7Az.(PhH^2O^7)^2,$$

est en belles aiguilles soyeuses, très acides, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, rougissant à l'air.

Le *métaphosphate,*

$$C^{12}H^7Az.PhHO^6,$$

se prépare en ajoutant un grand excès d'aniline à une solution concentrée d'acide métaphosphorique ; ou encore en ajoutant à cet acide une solution alcoolique ou éthérée d'aniline. On obtient une masse blanche, gélatineuse, qu'on lave à l'éther pour enlever l'excès d'aniline ; on l'exprime et on la dessèche dans le vide.

C'est un sel blanc, amorphe, qui se colore à l'air en devenant visqueux. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution acide ; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*oxalate d'alinine,*

$$(C^{12}H^7Az)^2.C^4H^2O^8,$$

s'obtient en saturant avec de l'aniline une solution alcoolique d'aniline. Il se forme une bouillie cristalline qu'on lave à l'alcool, qu'on exprime et qu'on fait recristalliser dans l'eau. Il est alors en prismes rhomboïdaux obliques, groupés en étoiles, anhydres, assez solubles dans l'eau chaude, moins solubles

dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Sa solution aqueuse s'acidifie à l'air et laisse déposer une poudre brune.

A une température élevée, il dégage de l'eau, de l'aniline, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone ; il reste comme résidu un mélange de diphényloxamide et de phénylformiamide :

$$2C^{12}H^7Az.C^4H^2O^8 = 2H^2O^2 + \underbrace{C^{28}H^{12}Az^2O^4}_{\text{Diphényl-oxamide.}}$$

$$2C^{12}H^7Az.C^4H^2O^8 = H^2O^2 + C^2O^4 + C^{12}H^7Az + \underbrace{C^{14}H^7AzO^2}_{\text{Phényl-formiamide.}}$$

$$C^{14}H^7AzO^2 = C^2O^2 + C^{12}H^7Az.$$

Suivant Piria, l'oxalate neutre parfaitement pur ne donne pas de formanilide, ce dernier corps étant fourni par l'oxalate acide (Hofmann). L'oxanilide et le formanilide, en se décomposant, donnent de la diphénylurée, de l'oxyde de carbone, de la diphénylamine et de l'acide cyanhydrique, de l'aniline et du benzonitrile.

Le *sulfocyanhydrate d'aniline*,

$$C^{12}H^7Az.C^2HAzS^2,$$

se prépare en saturant avec l'aniline une solution aqueuse d'acide sulfocyanique. A l'évaporation, il se sépare des gouttelettes huileuses, rouges, qui se solidifient peu à peu. A une douce chaleur, cette masse fond, bouillonne vivement en dégageant de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammonium ; si on chauffe davantage, on obtient du sulfure de carbone, du sulfhydrate d'ammonium et du diphényl-sulfocarbamide, tandis qu'il reste dans la cornue une masse résinoïde :

$$2(C^{12}H^7Az.C^2HAzS^2) = C^{26}H^{12}Az^2S^2 + C^2(AzH^4)AzS^2.$$

L'hydrogène sulfuré, le sulfure de carbone, le sulfhydrate d'ammonium proviennent d'une réaction secondaire.

Le *phénate d'aniline*,

$$C^{12}H^5(C^{12}H^5.AzH^3)O^2,$$

est en lamelles fusibles à 32°, qui prennent naissance lorsqu'on distille du salicylate d'aniline dans un courant de vapeur d'eau (Hübner).

Le *phényloxamate d'aniline*,

$$C^{12}H^7Az.2C^{16}H^7AzO^6,$$

s'obtient en chauffant l'aniline avec de l'acide oxalique. Il est en aiguilles

blanches, enchevêtrées, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante; son soluté acide n'est pas décomposé par l'acide chlorhydrique.

Le *phénylsulfamate d'aniline* se forme lorsqu'on ajoute de l'aniline à une solution d'acide sulfanilique; il se dépose d'abord des cristaux d'acide et le sel cristallisé en dernier lieu.

Le *phénylsulfite d'aniline*.

$$C^{12}H^7Az.S^2H(C^{12}H^5)O^6,$$

est en longues aiguilles soyeuses, ordinairement rougeâtres, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther. Il fond à 201° et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline radiée. Il se sublime déjà au-dessous de son point de fusion, en cristaux incolores (Gericke).

Le *picrate d'aniline* est un précipité jaune qu'on obtient avec l'aniline et une solution alcoolique d'acide picrique en excès. Il se dissout dans l'alcool bouillant et cristallise par le refroidissement en cristaux jaunes, fondant à 165°, mais en se décomposant. Ce sel est soluble dans 11,9 p. d'alcool à 95 % à 15°, dans 222 p. d'eau à 17°,5 (Smolka).

L'*acétate d'aniline* est en sel incristallisable, qui se volatilise en partie avec la vapeur d'eau lorsqu'on évapore sa solution.

Le *monochloracétate*.

$$C^4H^3ClO^4.C^{12}H^7Az,$$

cristallise en aiguilles, fusibles à 88° (Beamer, Clarke).

Le *dichloracétate*,

$$C^4H^2Cl^2O^4.C^{12}H^7Az,$$

est en aiguilles, fusibles à 125°. Traité par la soude, il se décompose en acide chlorhydrique, acides formique et phényl-isocyanique, $C^{12}H^5(C^2Az)$ (Cech et Schwebel).

Le *trichloracétate* fond à 145° (Beamer et Clarke).

Le *butyrate d'aniline* est un sel huileux peu soluble dans l'eau.

Le *succinate d'aniline* s'obtient directement au moyen d'une solution aqueuse d'acide succinique. Il est en belles aiguilles, formées de prismes obliques à base rectangulaire, légèrement colorées en rose.

Le *tartrate d'aniline* cristallise dans l'eau bouillante sous forme d'aiguilles. Le pyrotartrate est un sel incristallisable, soluble dans l'eau.

Le *citrate monanilique*,

$$C^{12}H^7Az.C^{12}H^8O^{14},$$

se prépare en évaporant dans le vide des solutions alcooliques équimoléculaires d'acide et d'aniline. Il reste une masse épaisse, d'un rouge brun, qui ne cristallise que très lentement ; on comprime les cristaux et on les fait cristalliser dans l'alcool. Il est alors en fines aiguilles, réunies en mamelons, fondant un peu au-dessus de 100°, extrêmement solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Chauffé à 140-150°, il fournit de l'acide citranilique, corps qui cristallise en petits prismes incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool à réaction acide.

Les *citrates bi et trianiliques* ne paraissent pas susceptibles de cristalliser (Pébal).

Le *saccharate d'aniline* est une masse sirupeuse, déliquescente, qu'on obtient en saturant par l'aniline de l'acide saccharique et en évaporant la solution au bain-marie. A la distillation sèche, il donne un liquide huileux, qui cristallise dans l'alcool en lamelles (Köttnitz).

Le *mucate d'aniline* a pour formule

$$(C^{12}H^7Az)^2.C^{12}H^{10}O^{16}.$$

Pour le préparer, on ajoute de l'aniline par petites portions dans une solution bouillante d'acide mucique, en ayant soin d'agiter jusqu'à ce que le liquide reste à peu près limpide ; on filtre à chaud, et, par le refroidissement, le sel se dépose en cristaux enchevêtrés qu'on jette sur un filtre, qu'on lave à l'eau, et qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante.

On l'obtient encore en chauffant de l'acide mucique avec un excès d'aniline, dans un matras muni d'un appareil à reflux ; mais dans ce cas, il se produit de la *mucanilide*, qu'il est aisé de séparer, ce corps étant insoluble dans l'eau :

$$2C^{12}H^{10}O^{16} + 4C^{12}H^7Az = (C^{12}H^7Az)^2.C^{12}H^{10}O^{16} + C^{12}H^6O^{12}(C^{12}H^7Az)^2 + 2H^2O^2.$$

Le mucate d'aniline se présente sous forme de cristaux d'un jaune pâle, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Chauffé avec les alcalis, il fournit des mucates alcalins et l'aniline est éliminée. Chauffé à 100°, il perd de l'eau et dégage de l'aniline vers 120°, en donnant du mucanilide, feuillets cristallins, insolubles dans la plupart des dissolvants.

A la distillation sèche, il dégage de l'eau, de l'acide carbonique, de l'aniline et du phényl-pyrrol, $C^8H^2(C^{12}H^5Az)$, dernier corps qui se dépose dans le col de la cornue et dans le récipient sous forme d'une matière blanche cristallisable.

Le *mellate d'aniline*,

$$(C^{12}H^7Az)^3.C^{24}H^6O^{24}(?),$$

s'obtient en agitant de l'aniline avec une solution aqueuse d'acide mellique; la liqueur trouble dépose peu à peu des paillettes nacrées, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud.

Lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100°, il jaunit en perdant de l'eau (Karmrodt).

L'*Hydontoate d'aniline* est en cristaux rhomboédriques, transparents, qui perdent facilement de l'aniline en devenant opaques (Herzog).

L'*hydroquinonate d'aniline*,

$$C^{12}H^6O^4.(C^{12}H^7Az)^2.$$

s'obtient par l'union directe des deux composants. Il est en grandes lames micacés, fusibles à 89-90°.

L'aniline donne avec la trinitrobenzine, la combinaison

$$C^{12}H^7Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3,$$

qui cristallise en aiguilles rouges fusibles à 123-124°, à peine solubles dans l'alcool froid.

Enfin, elle s'unit avec un grand nombre de sels et de chlorures, comme ceux d'étain, d'antimoine, d'arsenic, de bismuth, de cobalt, de cuivre, de manganèse, de fer, de calcium, de titane ; la formule générale de ces combinaisons étant

$$MCl^n mC^{12}H^7Az.$$

Parfois ces combinaisons retiennent de l'alcool de cristallisation. (Lippmann et Strecker, Klein, Weselsky, Destrem).

Elle forme aussi des combinaisons analogues avec les éthers chlorophosphoplatiniques (Cochin). C'est ainsi qu'on obtient un corps ayant pour formule :

$$Pt^2Cl^2(C^{12}H^7Az)^2,$$

combinaison analogue au sel vert de Magnus.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ANILINE.

Le chlore, le brome et l'iode agissent directement sur l'aniline pour engendrer des produits de substitution, mais l'action est violente et il est difficile d'empêcher la formation de produits secondaires.

C'est ainsi que le chlore convertit l'aniline pure en une matière noire, goudronneuse ; en présence de l'eau, il y a formation de phénol-trichloré.

Le brome réagit violemment, avec formation de tribromaniline. Cependant, en faisant passer un courant d'air saturé de vapeurs de brome, dans de l'ani-

line, Kékulé a vu se former de petites quantités de mono et de dibromaniline. Avec l'eau de brome et une dissolution d'aniline, il se forme un précipité couleur de chair, très peu soluble, d'aniline tribromée ; ce précipité est encore visible lorsque l'aniline est dissoute dans 69,000 parties d'eau (Landolt).

L'iode se dissout dans l'aniline avec élévation de température ; le liquide brun laisse déposer des aiguilles d'iodhydrate d'aniline et les eaux mères retiennent de l'iodhydrate d'aniline iodée, ainsi qu'une résine iodée, de couleur brune.

Le chlorure d'iode, en solution aqueuse, donne dans les sels d'aniline un précipité rouge, renfermant au moins deux corps cristallisés (Stenhouse).

Le cyanogène se combine aussi directement à l'aniline pour engendrer de la cyaniline, $C^{28}H^{14}Az^{4}$; en même temps, il se produit une petite quantité d'une base ayant pour formule $C^{42}H^{17}Az^{5}$ (Hofmann).

Pour avoir des produits réguliers formés par substitution, deux méthodes ont été indiquées.

La première consiste à faire réagir sur l'aniline un chlorure acide, le chlorure acétique par exemple, ce qui fournit un anilide :

$$C^4H^3ClO^2 + C^{12}H^7Az = HCl + C^4H^2O^2(C^{12}H^7Az),$$

qu'on traite ensuite directement par le chlore, le brome ou l'acide azotique fumant ; le dérivé ainsi obtenu est ensuite attaqué par un alcali ; on peut aussi chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, décomposer par l'eau et un excès d'alcali, extraire le produit cherché par l'éther.

En faisant agir directement le chlore, le brome, etc., sur l'acétanilide par exemple, on ne peut introduire que trois équivalents de chlore ou de brome dans l'aniline.

La seconde méthode consiste à réduire les nitrobenzines substituées par un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique :

$$C^{12}H^4Cl(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{12}H^6ClAz.$$

On peut aussi faire réagir l'ammoniaque sur les produits de substitution de la benzine :

$$C^{12}H^4Cl(AzO^4) + AzH^3 = C^{12}H^6(AzO^4)Az + HCl.$$

Mais cette méthode ne réussit bien que lorsque les substitutions sont nombreuses ; ainsi, tandis que l'ammoniaque ne réagit que très lentement sur la benzine chloronitrée, la réduction sera très facile avec les dérivés dichloronitrés.

L'introduction d'un équivalent de chlore, de brome ou d'iode dans la molécule phénylique ne diminue que peu le caractère basique de l'aniline ; les chloranilines, par exemple, sont des bases fortes, qui forment des sels stables avec les acides ; la bacilité diminue graduellement, à mesure que la substitution est plus avancée. Ainsi, Jungfleisch a fait voir que non seulement l'aniline trichlorée n'est pas dépourvue de la propriété de s'unir aux acides, mais que

cette propriété se retrouve jusqu'à un certain point dans les anilines quadri et pentachlorées. Chose curieuse, la substitution de la molécule nitreuse (AzO^4) à l'hydrogène, dans les anilines chlorées, ne diminue pas sensiblement et parfois même augmente, comme dans l'aniline chlorée, l'énergie de leurs propriétés alcalines (Jungfleisch). Toutefois, la dinitraniline ne se combine plus avec les acides et la trinitraniline se comporte à la manière d'un amide acide, car elle se dédouble à l'ébullition, avec les alcalis, en ammoniaque et en trinitrophénol :

$$C^{12}H^4Az(AzO^4)^3 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2.$$

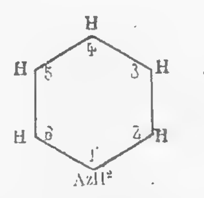
CHAPITRE II

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ANILINE

Les produits de substitution de l'aniline offrent de nombreux cas d'isomérie, dont on peut se rendre compte, jusqu'à un certain point, au moyen des formules graphiques imaginées par Kékulé. C'est ainsi que cette théorie, comme toute autre théorie, du reste, indique qu'il doit exister trois modifications isomériques parmi les dérivés monosubstitués de l'aniline. En général, si on désigne par (1) la place occupée par le groupe (AzH^2)dans la formule

$$C^{12}H^7Az = C^{12}\left\{\begin{array}{l}AzH^2,\\ H^5,\end{array}\right.$$

et par les chiffres 2, 3, 4, 5, et 6 les cinq équivalents d'hydrogène, directement en contact avec le carbone dans la formule schématique de Kékulé,



on peut représenter les trois séries d'isomères par les symboles suivants :

1 : 2 ; 1 : 3 ; 1 : 4 ;

Les symboles 1 : 5 et 1 : 6 seront évidemment les mêmes que les deux suivants, 1 : 3 et 1 : 2.

Beaucoup de chimistes se sont efforcés de déterminer ces positions relatives, mais leurs conclusions ne sont pas toujours à l'abri de tout reproche, surtout pour les dérivés di et trisubstitués ; pour ces dernières, en effet, lorsque deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par le même élément, on peut observer six modifications isomères du dérivé disubstitué ; avec deux éléments différents, le nombre des isomères s'élèvera à dix, etc.

I

Dérivés chlorés.

Historique.

En étudiant l'action du chlore sur l'indigo, Erdmann a obtenu le premier dérivé chlorosubstitué de l'aniline (1), l'aniline trichlorée,

$$C^{12}H^{4}Cl^{3}Az;$$

mais il ne put en déterminer la nature exacte.

En 1845, Hofmann, en distillant avec la potasse les isatines mono et dichlorées, obtint les anilines mono et dichlorées :

$$C^{16}H^{4}ClAzO^{4} + 4KHO^{2} = 2C^{2}K^{2}O^{6} + H^{2} + C^{12}H^{6}ClAz.$$

$$C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4} + 4KHO^{2} = 2C^{2}K^{2}O^{6} + H^{2} + C^{12}H^{5}Cl^{2}Az.$$

Quant à l'aniline trichlorée, elle fut obtenue en faisant réagir directement le chlore sur l'aniline, réaction qui donne naissance en même temps à du phénol trichloré, $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2}$; Hofmann opéra la séparation des deux produits par une distillation avec la potasse, dernier réactif qui retient le phénol à l'état de combinaison.

Quelque temps après ces recherches, Mills, puis Griess, ont obtenu une aniline monochlorée, identique à celle d'Hofmann; en décomposant par la potasse l'acétanilide monochlorée ou en réduisant la benzine chloronitrée dérivant de la diazonitrobenzine. En outre, par la réduction d'une benzine chloronitrée, isomère avec la précédente, Griess a découvert une aniline monochlorée qui ne peut être confondue avec celle d'Hofmann : l'une est liquide et l'autre est cristallisée.

De même que l'acétanilide monochlorée fournit une aniline monochlorée par l'action de la potasse, l'acétaniline dichlorée fournit, dans les mêmes conditions, une aniline dichlorée (Griess).

Les dérivés chlorosubstitués de l'aniline ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Lesimple, Jungsfleich, Beilstein et Kurbatow.

1. *Journ. für prakt. Ch.*, t. XIX, 334; t. XXV, 472.

ANILINES MONOCHLORÉES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6ClAz$.
Atom. . . C^6H^6ClAz.

Trois corps répondent à cette formule; les anilines ortho, méta et parachlorées.

Orthochloraniline

(AzH^2 : Cl = 1 : 2).

Syn : *γ-chloraniline.*

On la prépare en réduisant la chloronitrobenzine, fusible à 15°, au moyen de la grenaille d'étain et de l'acide chlorhydrique. Il faut opérer dans un grand matras et n'ajouter que peu à peu le composé nitré, car la réaction s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur.

Lorsque l'étain est en excès, il se dépose par le refroidissement un sel double de protoxyde d'étain et d'aniline chlorée, en belles lamelles cristallines; dans le cas contraire, on n'obtient qu'une solution difficilement cristallisable, renfermant un sel double de peroxyde d'étain. On étend d'eau, on précipite le métal par l'acide sulfhydrique; à l'évaporation, il se dépose du chlorhydrate d'orthochloraniline, sel dont on extrait la base par une distillation en présence de la potasse caustique.

Beilstein et Kurbatow recommandent de la purifier au moyen de son picrate, sel bien moins soluble dans l'alcool que celui de la *p*-chloraniline; ou bien d'utiliser la basicité plus forte de cette dernière.

C'est un liquide huileux, incolore, mais qui se colore peu à peu à l'air, comme l'aniline; son odeur est vineuse et rappelle celle de la perchloraniline. Sa densité à zéro est égale à 1,2328 (B. et K.).

Elle reste encore liquide à 14° (Beilstein et Kurbatow); elle bout à 207° (B. et K.), à 219° (Jungfleisch).

Elle est à peine soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther et les carbures benziniques.

Comme ses isomères et comme l'aniline, elle colore en jaune vif le bois de sapin. Avec l'hypochlorite de chaux, en solution aqueuse, elle donne un précipité jaune, qui passe au brun marron; en agitant le produit de la réaction avec de l'éther, celui-ci prend une teinte marron, tandis que la dissolution aqueuse reste colorée en bleu. L'éther décanté, agité avec de l'acide sulfurique dilué, vire au rouge, tandis que l'acide prend une coloration rose; quant à la liqueur aqueuse, l'addition d'un acide, même en faible proportion, la décolore.

Bien que neutre aux réactifs colorés, elle donne avec les acides minéraux des sels bien cristallisés, mais possédant toujours une réaction acide.

L'acide nitrique fumant l'oxyde avec production de phénols chloronitrés.

L'acide sulfurique concentré la transforme en un sulfate, qui se dissout par agitation, pour donner un soluté incolore. Par l'addition d'un peu d'acide azotique, on observe une teinte jaune, dont l'intensité est en rapport avec la quantité de réactif ajoutée; une addition d'eau fournit alors une solution colorée en jaune vif, sans doute par des phénols nitrochlorés.

Le *chlorhydrate d'orthochloraniline*,

$$C^{12}H^6ClAz.HCl,$$

cristallise en petites lamelles nacrées, brillantes, rectangulaires. Il est beaucoup moins soluble que son isomère *para*, circonstance qui peut être mise à profit pour opérer la séparation de ces deux corps. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 11 p. 96.

Chauffé avec précaution, il se volatilise sans décomposition, à la manière du chlorhydrate d'ammoniaque. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool. En s'unissant à certains chlorures métalliques, il donne naissance à des sels doubles.

C'est ainsi que le *chlorostannite*,

$$C^{12}H^6ClAz.HCl + Sn^2Cl^2,$$

cristallise en prismes orthorhombiques, volumineux, que l'eau détruit et qu'on ne peut purifier par cristallisation que dans un liquide fortement acide.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^6ClAz.HCl.PtCl^2,$$

s'obtient en ajoutant du chlorure de platine à une solution de chlorhydrate; une partie se précipite, tandis que l'autre portion, retenue à l'état de dissolution, cristallise par concentration sous forme d'aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid.

Le *sulfate* est un sel incolore, qui cristallise en prismes assez volumineux. Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, peu soluble dans l'alcool; une trace d'acide nitrique le colore en rose.

Exposé aux vapeurs de l'eau régale, il prend une belle coloration d'un vert foncé.

Le *nitrate*, peu soluble dans l'eau froide, se dépose de sa dissolution, dans l'eau bouillante en cristaux mal déterminés, colorés en rose, coloration que l'alcool fait virer au jaune. Graduellement chauffé, il fond en une masse dont la couleur rose s'accentue de plus en plus, à mesure que la température s'élève, pour prendre finalement une nuance rouge dont l'éclat rappelle le carmin ammoniacal. Cette matière colorante est peu stable, car en présence de l'eau, elle passe brusquement au vert bouteille; l'alcool donne une couleur verte. 100 parties d'eau à 15°,5 dissolvent 10 p. 2 d'azotate.

Métachloraniline

$(AzH^3 : Cl = 1 : 3)$.

On l'obtient en réduisant par le sulfhydrate d'ammonium, ou mieux par le chlorure d'étain la *m*-chloronitrobenzine, fusible à 46°, dérivée de la β-diazonitrobenzine.

C'est un liquide bouillant à 230° sous la pression 767mm,3, ayant pour densité 0,2432 à zéro.

Elle joue le rôle d'une base forte; mais ses sels sont en partie décomposés par l'eau bouillante.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^6ClAz.HCl,$$

est soluble dans l'eau.

L'*azotate*,

$$C^{12}H^6ClAz.AzO^6H,$$

est peu soluble.

Le *sulfate*,

$$(C^{12}H^6ClAz)^2S^2H^2O^8,$$

est très peu soluble dans l'eau froide.

Parachloraniline.

$(AzH^3 : Cl = 1 : 4)$.

Syn : *chloraniline-α.*

Elle prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on soumet l'aniline à l'action du chlore, dans des conditions ménagées (Mills).

2° Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'isatine monochlorée, dissoute dans la potasse, et de potasse caustique en morceaux. On arrête l'opération dès qu'il passe une huile brune ou un corps bleu solide, et qu'il se dégage de l'ammoniaque. On lave la masse avec de l'eau pour enlever l'ammoniaque et on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant (Hofmann).

3° En distillant l'acétanilide chlorée avec de la potasse (Mills).

4° Dans la réduction au moyen du sulfure d'ammonium, ou mieux d'un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, de la benzine chloronitrée-α, fusible à 83°.

Dans le dernier mode de réduction, la réaction est très énergique et l'on doit opérer comme il a été dit au sujet de l'orthochloraniline. Le rendement est satisfaisant, si on exclut la présence de l'alcool (Jungfleisch).

Elle cristallise en prismes rhomboïdaux droits (Des Cloizeaux), fusibles à 64° (J.), à 63° (Mills), bouillant à 232° (J.) et passant sans altération à la distillation.

Elle est peu soluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, les essences et les huiles fixes; son odeur se rapproche de l'aniline; sa solution aqueuse verdit légèrement le papier de dahlia.

Elle se volatilise facilement en donnant des cristaux qui ne fondent plus qu'à 70°, et en formant des vapeurs qui fument en présence de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on la fait passer sur de la chaux sodée, chauffée au rouge sombre, elle se convertit en aniline; mais en même temps, on observe de l'ammoniaque et il reste dans le tube du charbon mélangé à du chlorure de calcium.

Traité par le chlorure de chaux, sa solution aqueuse donne un précipité de couleur chamois, qui passe peu à peu au marron foncé. En agitant avec de l'éther le produit de la réaction, ce véhicule se teinte en vert, tandis que l'eau reste colorée en jaune clair. L'éther décanté, puis agité avec un peu d'eau aiguisée d'acide sulfurique, vire au jaune rougeâtre; enfin, la liqueur aqueuse est décolorée par l'acide sulfurique étendu.

L'hydrogène naissant la transforme en aniline.

Le brome donne de la dibromochloraniline, tandis que le chlore, en présence de l'acide, fournit de la trichloraniline et une certaine quantité de trichlorophénol.

L'acide nitrique bouillant l'attaque vivement en produisant, suivant les circonstances, une matière résineuse ou des aiguilles dorées, qui ressemblent à l'acide picrique, probablement du dinitrochlorophénol.

Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient un soluté incolore qui, additionné de traces d'acide azotique, prend une couleur d'un rose vif; une quantité d'acide plus forte fait passer la couleur au jaune. Enfin, le produit étendu d'eau conserve une coloration jaune, qui est l'indice de la présence de phénols nitrés.

Même dans des liqueurs étendues, l'acide chromique détruit la parachloraniline, en donnant lieu à un précipité brun.

Lorsqu'on fait tomber les cristaux dans un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, le liquide se colore en violet, se trouble et brunit; dans cette réaction, il y a formation de chloraniline et de phénols tri et pentachlorés.

Avec le bromure d'éthyle, elle donne du bromhydrate d'éthylchloraniline.

Enfin, l'acide azoteux la convertit en diazochloraniline, $C^{12}H^5ClAz^2$.

La parachloraniline est une base plus puissante que ses deux isomères. Avec l'acide chlorhydrique, on obtient les dégagements de chaleur suivants :

Aniline.	7	Calories	456
Parachloraniline.	7	»	198
Métachloraniline.	6	»	604
Orthochloraniline	6	»	274

Les sels de parachloraniline sont tous acides; l'ammoniaque et les carbonates alcalins les décomposent en précipitant la base sous forme de cristaux incolores; mais cette dernière ne précipite pas les sels d'alumine, et d'étain, de fer, de zinc. Ils sont cristallisables et se précipitent, dans la plupart des cas, lorsqu'on ajoute un acide à une solution alcoolique de la base.

Le *chlorhydrate de parachloraniline*,

$$C^{12}H^6ClAz.HCl,$$

se dépose en gros cristaux clinorhombiques d'une solution saturée de parachloraniline dans l'alcool bouillant.

Chauffé modérément, il se sublime sans altération.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^6ClAz.HCl.PtCl^2,$$

est en paillettes jaunes, inaltérables à la lumière.

Le *chlorostannate*,

$$(C^{12}H^6ClAz.HCl)^2SnCl^2,$$

est en cristaux grisâtres, nets, volumineux, appartenant au prisme rhomboïdal oblique. On le purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique.

L'eau l'altère en donnant de l'oxychlorure d'étain et du chlorhydrate de parachloraniline. A l'air humide, il subit une altération analogue, en prenant l'apparence d'un sel effleuri (Jungfleisch).

Le *chlorostannite*,

$$C^{12}H^6ClAz.HCl.Sn^2Cl^2,$$

est sous forme de grandes lames rhomboïdales, minces, que l'eau détruit avec production d'oxychlorure d'étain. Comme le précédent, on le fait cristalliser dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le *nitrate*,

$$C^{12}H^6ClAz.AzO^6H,$$

s'obtient directement au moyen de l'acide azotique étendu et chaud.

Par le refroidissement, il se dépose de grandes lamelles, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool. 100 p. d'eau à 12°,5 en prennent 6 p. 74 (Beilstein et Kurbatow).

Chauffé graduellement, il fond en une huile foncée, que l'alcool dissout en se colorant en violet.

Le *sulfate*,

$$(C^{12}H^6ClAz)^2.S^2H^2O^8,$$

cristallise dans l'eau en lamelles, et dans l'alcool en aiguilles groupées en étoiles, fort solubles dans ce menstrue.

Il paraît susceptible de former un sel double avec le sulfate de cuivre. En effet, lorsqu'on ajoute de la paraniline à une solution bouillante de sulfate de cuivre, cette dernière se décolore peu à peu et il se dépose une masse cristalline, bronzée, cristallisable en paillettes dans l'alcool.

Le *phosphate*, qui s'obtient avec une solution alcoolique d'acide phosphorique, est en lamelles cristallines, assez solubles.

Le *bioxalate*,

$$C^{12}H^6ClAz.C^4H^2O^8 + Aq.$$

se prépare en dissolvant à chaud la base dans une solution d'acide oxalique. Par le refroidissement, il se dépose en longues aiguilles peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse rougit à l'air et laisse déposer une poudre.

Le sel neutre n'a pas été obtenu.

DICHLORANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5Cl^2Az$.
Atom. . . C^6H^5ClAz.

Les six isomères qui répondent à cette formule ont été étudiées par Witt, Jungfleisch, et surtout par Beilstein et Kurbatow.

1° *O-Dichloraniline-α dissymétrique.*

(AzH : Cl : Cl = 1 : 3 : 4).

On l'obtient en réduisant l'o-dichlorobenzine-α, $C^{12}H^3Cl^2(AzO^4)$, fusible à 43°; ou encore par la chloruration de la *m*-chloraniline (B et K).

Elle cristallise dans la ligroïne en longues aiguilles, fusibles à 71°,5, bouillant à 272°. C'est une base forte que l'on peut transformer en trichlorobenzine ordinaire. Toutefois son sulfate se décompose dans l'eau bouillante.

La nitrobenzine chlorée fournit, par l'action du chlorure d'antimoine, un produit qui n'a pas été isolé, mais qui se transforme par réduction en une dichloraniline, voisine de la précédente (AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3), fusible à

23-24°, bouillant à 252°. Elle cristallise en aiguilles que l'on peut transformer, par l'intermédiaire des corps diazoïques, en trichlorobenzine correspondante (B. et K.).

2° *M-Dichloraniline-α dissymétrique.*

$$(AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4).$$

Se forme lorsqu'on attaque directement par le chlore l'acétanilide (B. et K.; Witt).

Longues aiguilles, fusibles à 63°, bouillant à 245°, fournissant avec l'éther azoteux de la méta-dichlorobenzine.

Le chlorhydrate cristallise en aiguilles (Griess).

Le chloroplatinate a pour formule :

$$C^{12}H^5Cl^2Az.HCl.PtCl^2.$$

La *méta-dichloraniline symétrique* ($AzH^2 : Cl : Cl : = 1 : 3 : 5$) s'obtient en réduisant la *m*-dichloronitrobenzine symétrique ordinaire (Witt).

Elle fond à 50°,5 et bout à 259-260° (B. et K.).

La *méta-dichloraniline symétrique* ($AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 6$) se forme lorsqu'on réduit la *m*-dichlorobenzine symétrique, fusible à 71° (Witt).

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 39°.

3° *Paradichloraniline.*

$$(AzH^2 : Cl : Cl : = 1 : 2 : 5).$$

On obtient en réduisant la *p*-dichloronitrobenzine symétrique, $C^{12}H^3Cl^2(AzO^4)$, fondant à 55°; ou par l'action du chlore sur la *m*-chloraniline; ou encore au moyen de l'acide chlorhydrique fumant et de la nitrobenzine, à 240-250° (Baumhauer).

Elle cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 50°, bouillant à 251°, à 246° (J.).

Pour la préparer, on fait réagir un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique sur la dichlorobenzine mononitrée, fusible à 54°,5, ce qui donne un sel double de protoxyde d'étain et d'aniline bichlorée, cristallisant par le refroidissement. Le produit, dissous dans l'eau, décomposé par l'hydrogène sulfuré, puis filtré, ne renferme plus que du chlorhydrate de dichloraniline. On précipite la base par la potasse ou l'ammoniaque, et on l'isole au moyen de l'éther; on la purifie par des cristallisations dans l'alcool ou le sulfure de carbone.

Ainsi préparée, elle se dépose, par le refroidissement de sa solution alcoolique chaude, en aiguilles indéterminables, incolores, mais se colorant lentement à l'air; son odeur est forte et désagréable.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; un courant de vapeur d'eau l'entraîne à la distillation, ce qui permet de la purifier par ce moyen.

La solution alcoolique donne par l'hypochlorite de chaux un précipité rouge, résinoïde, soluble dans l'éther.

A froid, elle se dissout dans l'acide sulfurique sans coloration ; si l'on ajoute alors un peu d'acide azotique, elle prend une teinte rosée, qui vire bientôt au jaune.

L'acide chromique la détruit, avec production d'une matière brune, soluble dans l'éther.

Elle forme avec les acides minéraux des sels bien définis, très acides, facilement dédoublés par l'eau, surtout à chaud.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{5}Cl^{2}Az.HCl,$$

se prépare facilement, soit en saturant la base par l'acide chlorhydrique, soit en évaporant d'abord à chaud, puis à froid, la solution qu'on obtient dans la préparation de la base, alors qu'on a précipité l'étain par l'acide sulfhydrique.

Il cristallise en lamelles confuses, que la chaleur ne peut volatiliser sans décomposition. Il est très soluble dans l'eau froide, plus encore dans l'eau chaude, qui l'abandonne à l'état cristallisé par le refroidissement.

Le *sulfate* s'obtient directement au moyen de l'acide sulfurique dilué.

Il cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse et concentrée en belles lames incolores, épaisses, striées, indéterminables. Traité par l'eau pure, il se dissout en partie, une autre portion se dédoublant en laissant de l'aniline dichlorée insoluble. Il se colore à l'air et à la lumière.

Le *nitrate*, qui s'obtient aussi directement, est en lamelles minces, rosées, solubles dans l'eau, surtout à chaud ; la solution aqueuse s'oxyde à l'air et jaunit. La chaleur le détruit aisément.

Le *dichlorostannite d'étain* (protosel) cristallise très facilement en lamelles incolores, volumineuses, irrégulières. On le prépare en filtrant la liqueur dans laquelle on a opéré la réduction de la dinitrochlorobenzine et en l'évaporant, si elle est trop étendue. On ne peut le faire cristalliser que dans un milieu très acide, car l'eau l'altère en donnant naissance à de l'oxychlorure d'étain.

Le *chloroplatinate* ne se forme pas, même lorsqu'on additionne de chlorure platinique une solution de chlohydrate saturée à froid.

TRICHLORANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Cl^3Az$.
Atom. . . $C^6H^4Cl^3Az$.

On connaît actuellement trois isomères répondant à cette formule.

1° *Trichloraniline ordinaire.*

$(AzH^4 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6)$,

Elle se forme lorsqu'on attaque directement l'aniline par le chlore (Hofmann) ou par le chlorure de sulfuryle (Wenghöffer).

Elle est en longues aiguilles fusibles à 77°,5, bouillant à 262°, sous la pression de 0,746.

L'azotite d'éthyle la transforme en trichlorobenzine; le chlorure d'iode, vers 350°, en perchlorobenzine (Ruoff).

2° *Trichloraniline-α.*

$(AzH : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5)$.

Elle se prépare au moyen de la benzine trichlorée nitrée, fusible à 57°, qu'on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Elle cristallise dans l'alcool chaud sous forme d'aiguilles prismatiques, longues, brillantes, altérables à la lumière. Sa solution sulfocarbonique, évaporée lentement, fournit des lamelles incolores, moins altérables que les aiguilles précédentes, ce qui amène à penser que la coloration est due à quelques impuretés.

Elle fond à 96°,5 (Lesimple), à 97° (Jungfleisch), et se solidifie à une température à peine inférieure; elle bout à 276° (Lesimple), à 275 (Jungfleisch), en s'altérant légèrement; un courant de vapeur d'eau l'entraîne à la distillation.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Son odeur est forte, désagréable, très tenace.

Dissoute dans l'acide sulfurique, elle se colore en rose sous l'influence de traces d'acide nitrique; avec de plus fortes proportions, on observe successivement des colorations rouges, violettes, bleues, enfin noirâtres.

Contrairement aux assertions d'Hofmann et de Lesimple, elle jouit de propriétés alcalines (Jungfleisch).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^4Cl^3Az.HCl,$$

est un sel incolore, cristallisé, très peu stable, car il se dédouble immédiatement au contact de l'eau.

On l'obtient facilement en faisant bouillir quelques instants de l'acide concentré avec la base, et filtrant la liqueur sur de l'amiante : le sel se dépose par le refroidissement. Les cristaux, recueillis et égouttés, sont desséchés sous une cloche, en présence de la chaux vive.

Il prend encore naissance lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution de la base dans l'alcool fort : le sel se dépose au bout de quelques jours, sous forme de petites sphères rayonnées, assez volumineuses.

Le *sulfate* se prépare au moyen de l'acide sulfurique concentré. Au contact de l'acide les cristaux d'aniline trichlorée perdent leur transparence et la combinaison s'effectue lentement; à chaud, la dissolution est rapide, et, par le refroidissement, il se dépose des lamelles incolores, qui peuvent devenir assez abondantes pour que le tout se prenne en masse.

Cette combinaison est détruite immédiatement par l'eau.

Le *nitrate* se forme dans des conditions analogues, surtout à chaud. Par le refroidissement, le mélange se prend en masse, s'il est suffisamment saturé.

Il est en lamelles minces, brillantes, transparentes, très solubles dans l'acide nitrique chaud; mais ce réactif l'attaque énergiquement à une température plus élevée. Il se dissout dans l'alcool; l'eau le décompose.

Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin qui se forme par agitation lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution tiède et saturée d'aniline trichlorée dans l'acide chlorhydrique concentré. Il est très soluble dans l'alcool.

Le *chlorostannite d'étain* (*protosel*), qui se produit dans la préparation de l'aniline trichlorée, est en lamelles cristallines qui se déposent par le refroidissement de la liqueur. C'est un sel double, peu stable, que l'eau détruit avec facilité (Jungfleisch).

3° *Trichloraniline.*

$$(AzH^3 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4).$$

Elle se forme par réduction de la trichlorobenzine correspondante, par chloruration de la métachloraniline ou de la dichloraniline (1 : 2 : 3).

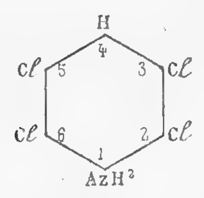
Elle est en aiguilles fusibles à 67°,5, bouillant à 292°, sous la pression de 0,774.

Avec l'azotite d'éthyle, elle donne la trichlorobenzine (1 : 2 : 3); en remplaçant l'amidogène par le chlore, on obtient une tétrachlorobenzine $C^{12}H^2Cl^4$.

TÉTRACHLORANILINES.

1° *Tétrachloraniline symétrique :*

$$(AzH^3 : Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5 : 6).$$



Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5Cl^4Az$.
Atom. . . $C^6HCl^4.AzH^2$.

Elle se prépare par réduction, au moyen de la benzine quadrichlorée mononitrée, $C^{12}HCl^4 (AzO^4)$.

Il pourrait se former, dans la liqueur très acide, une combinaison cristallisée, constituant un sel double d'aniline quadrichlorée et d'étain; mais cette combinaison est si peu stable que la base se sépare bientôt sous forme d'une huile qui ne tarde pas à cristalliser. On lave ce produit à l'eau, on le sèche et on le purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone bouillant.

Elle cristallise en longues aiguilles brillantes de sa solution sulfocarbonique; à l'évaporation spontanée, on obtient des lames prismatiques, très longues, flexibles, difficilement déterminables.

A l'état de pureté, elle est incolore et la lumière ne l'altère pas; son odeur, qui est peu marquée à froid, se développe singulièrement à chaud.

Elle fond à 90° (Lesimple), à 110° (Jungfleicsh), et bout à 301° (Jungfleisch).

Elle est insoluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool et dans l'éther, très soluble dans le sulfure de carbone, surtout à chaud.

L'acide sulfurique concentré la dissout à froid, avec une coloration rose, qui devient verte en présence d'un peu d'acide azotique. L'eau détruit cette coloration qui est persistante, et le liquide redevient rouge.

Le *chlorhydrate de tétrachloraniline* se produit dans les mêmes circonstances que celui de l'aniline trichlorée, c'est-à-dire en faisant bouillir quelques instants la base dans de l'acide chlorhydrique concentré.

Il est en cristaux fins, aiguillés, neigeux, immédiatement décomposables par l'eau.

Le *sulfate* est en magnifiques lamelles rhomboïdales. Pour l'obtenir, on verse

sur la base de l'acide sulfurique concentré ; les cristaux deviennent opaques, la masse s'échauffe et la dissolution s'opère. Par un refroidissement lent, il se dépose de beaux cristaux que l'eau dédouble facilement.

Le *nitrate* se forme d'une manière analogue. Pour l'obtenir, il faut chauffer avec précaution, car ce sel est aisément attaqué et transformé en produits jaunes, probablement en dérivés phénoliques.

Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin qui se forme par le refroidissement et par agitation, lorsqu'on ajoute du chlorure platinique à une solution chaude d'aniline quadrichlorée dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il résulte de ce qui précède que l'aniline quadrichlorée possède des propriétés alcalines assez sensibles. Il en est de même, d'ailleurs, de l'aniline quintichlorée.

2° *Tétrachloraniline dissymétrique.*

$(AzH^2 : Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 6)$.

Obtenue par Beilstein et Kurbatow, en chlorurant la métachloraniline.

Elle fond à 88°. L'acide azoteux la transforme en α-tétrachlorobenzine.

3° *Tétrachloraniline.*

$(AzH^2 : Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 5)$.

Obtenue en réduisant la tétrachlorobenzine correspondante.

Elle fond à 118° (Belstein et Kurbatow).

PENTACHLORANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^2Cl^5Az$.
Atom. . . $C^6Cl^5.AzH^2$.

La benzine quintichlorée-α ne fournissant par substitution qu'un seul dérivé nitré, $C^{12}Cl^5(AzO^4)$, on ne connaît qu'une seule aniline quintichlorée.

La réduction de la benzine quintichlorée nitrée par l'étain et l'acide chlorhydrique se fait moins énergiquement qu'avec les benzines moins chlorées, ce qui tient sans doute au peu de solubilité de ce dérivé dans l'acide chlorhydrique.

L'action est lente et le mélange doit être maintenu pendant longtemps à une température assez élevée pour que la transformation soit complète ; on peut ajouter à la masse un peu d'alcool. La réaction terminée, on verse le tout dans de l'eau ; le chlorure d'étain reste en solution, tandis que la base se précipite. Pour la purifier, on la dissout dans le sulfure de carbone bouillant, après l'avoir lavée à l'eau et séchée.

Elle cristallise par le refroidissement en aiguilles fines et brillantes; par une évaporation lente, en prismes assez volumineux, appartenant au système rhomboïdal oblique.

A l'état de pureté, elle possède une odeur peu marquée; elle est incolore, mais elle prend rapidement une coloration d'un jaune vif à la lumière.

Elle fond à 219° et bout à 334° environ, mais en brunissant et en se décomposant partiellement.

Elle est insoluble dans l'eau; elle se dissout à peine dans l'alcool, facilement dans le sulfure de carbone.

Traitée par l'acide sulfurique concentré, elle s'y dissout un peu, sans se colorer notablement; pour peu qu'on ajoute de l'acide nitrique, la solution prend une coloration rose très belle; mais si on augmente la proportion d'acide, la coloration rose fait place à une coloration verte très intense, qui passe promptement au jaune. Toutes ces colorations sont détruites par une addition d'eau.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'aniline quintichlorée se dissout sensiblement, et il se dépose par le refroidissement quelques paillettes cristallines.

Au contact de l'acide sulfurique chaud, elle perd sa transparence, se dissout et, par le refroidissement, il se dépose des paillettes cristallines, nacrées, de *sulfate d'aniline quintichlorée*. La formation de ce composé est même assez abondante pour que le soluté se prenne en masse au moment de la cristallisation.

L'acide azotique ne paraît pas susceptible de former une combinaison; même insuccès avec le chlorure platinique (Jungfleisch).

On peut déduire de l'étude des anilines chlorées quelques indications relatives aux substitutions dans les bases organiques. Ces indications ne sont pas toujours très précises, en raison des nombreuses isoméries qui peuvent se produire ici.

En général, l'introduction d'un élément halogène augmente le point de fusion.

Aniline monochlorée solide (α)	+ 64°
— — liquide	»
Aniline bichlorée (para)	50°
— — (m-dissymétrique)	63°
— — (o-dissymétrique)	71°,5
— trichlorée	96°
— quadrichlorée	110°
— quintichlorée	224°

Les points d'ébullition conduisent à des résultats plus nets :

Aniline	182°,5
Orthochloraniline	207° - 219°
Métachloraniline	230°
Parachloraniline	232°

Dichloraniline (o-dissym)	272°
— (m-dissym)	245°
— (para)	251°
Trichloraniline (α)	275°
— (dissym)	292°
— ordinaire	262°
Tétrachloraniline	301°
Pentachloraniline	334°

On voit que la différence d'un terme à l'autre entre les points d'ébullition est de 25 à 30°.

II

Dérivés bromés de l'aniline.

BROMANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6BrAz$.
Atom. . . $C^6H^6BrAz = C^6H^4Br.AzH^2$.

On connait trois isomères ayant cette formule et correspondant aux positions *ortho*, *méta* et *para*.

1° O.-*Bromaniline.*

Syn : *Bromaniline-γ.*

On l'obtient en réduisant l'o-bromonitrobenzine, fusible à 37° (benzine bromonitrée-γ), par l'étain et l'acide chlorhydrique. Après la réaction, on ajoute de la soude et on distille dans un courant de vapeur d'eau; il passe un liquide huileux, qui se concrète dans un mélange réfrigérant. On purifie ce produit par compression et par cristallisation dans l'alcool.

Elle cristallise en aiguilles incolores, fusible à 31°, bouillant à 250-251° (Fittig et Mager).

L'amalgame de sodium le réduit lentement et reproduit son générateur, l'aniline.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^6BrAz.HCl,$$

cristallise en petites tables peu stables, car elles perdent lentement une partie de leur acide chlorhydrique à l'air.

Le *nitrate*,

$$C^{12}H^{6}BrAz.AzO^{6}H,$$

se dépose dans l'eau en tablettes quadrilatères altérables, se colorant peu à peu en rose.

Le *sulfate*,

$$(C^{12}H^{6}BrAz)^{3}(S^{2}H^{2}O^{8})^{2},$$

cristallise dans l'eau en longues aiguilles cassantes, qui prennent à l'air une teinte violacée. On peut le considérer comme un sel double formé par l'union du sulfate neutre avec le sulfate acide (Hübner et Alsberg).

2° *M.-Bromaniline.*

Syn. : *Bromaniline-β.*

Elle se forme par réduction de la m-bromonitrobenzine (β-bromonitrobenzine) fusible à 50°.

Elle est liquide et ne cristallise que difficilement. Elle fond alors à 18°-18°,5 et bout à 251° (Fittig et Mager).

Le *chlorhydrate* est en tables blanches, nacrées, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* cristallise en prismes jaunes, bien développés, beaucoup plus solubles que les cristaux du sel *para* (Griess).

3° *P-Bromalinine.*

Syn. : *Bromaniline-α.*

Elle prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En petite quantité, en même temps que des produits plus avancés de substitutions, lorsqu'on fait passer à travers l'aniline de l'air chargé de vapeurs de brome (Kékulé).

2° Dans la distillation de l'isatine bromée avec la potasse, on recueille un liquide huileux, qui se prend en une masse cristalline qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant (Hofmann).

3° En décomposant par la potasse l'acétanilide bromée (Mills, Griess).

4° Par l'action de l'hydrogène naissant sur la *p*-bromobenzine, fusible à 125°. On opère la réduction avec le sulfure d'ammonium ou un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, on sursature par la soude ou on distille dans un courant de vapeur d'eau (Riche et Bérard, Alsberg et Hübner).

5° En traitant une solution alcoolique de *diazobromobenzolimide*,

$$C^{12}H^{4}BrAz^{2},$$

par l'hydrogène naissant, un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, par exemple (Griess).

La p-bromaniline cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 57° (Griess), à 62° (Richter), à 64°5 (H et A). Son odeur, ainsi que sa saveur, rappelle celle de l'aniline chlorée. Elle est très peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool et le sulfure de carbone.

Soumise à des distillations répétées, elle s'altère sensiblement, avec formation d'aniline, de di et tribromanilines; chauffée à 200° avec de l'eau, elle donne de l'acide bromhydrique et un corps bleu insoluble dans l'eau. Le chlorure de chaux colore sa solution en violet et communique une teinte rouge à ses sels; ces derniers colorent le bois de sapin en jaune.

L'amalgame de sodium la convertit lentement en aniline; le bromure d'éthyle, en bromhydrate d'éthylaniline bromée; l'acide azoteux, en diazobromobenzol; le bromoplatinate de cette dernière base, soumis à la distillation, fournit une benzine bibromée solide, fusible à 89°.

Traitée par une quantité calculée d'acide nitrique, en présence de 10 p. d'acide sulfurique, elle donne naissance à une p-bromonitraniline fusible à 131-132°, ayant pour composition $C^{12}H^5(AzO^4)BrAz$; en atomes :

$$C^6H^3(AzH^2).AzO^2.Br.[AzH^2 : AzO^2 : Br = 1 : 3 : 4].$$

(Nolting et Colin).

Attaquée par l'acide nitrique concentré, elle fournit, entre autres produits, un corps fusible à 187°, ayant la composition de la trinitraniline et donnant, comme cette dernière, des aiguilles rouges avec l'anthracène. L'acide nitrique moins concentré est sans action. Contrairement aux benzines bromées, qui se laissent nitrer directement, les anilines bromées ne paraissent susceptibles de s'unir à l'acide nitrique qu'en perdant partiellement ou la totalité de leur brome (Hager).

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, à 150-160°, elle se dédouble en aniline et en aniline dibromée (Fittig, Buchner).

En solution éthérée, le sodium la transforme en azobenzide, sans production de benzidine (Anschütz et Schultz).

Le *chlorhydrate de parabromaniline*,

$$C^{12}H^6BrAz.HCl,$$

se pépare en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique bouillant; il se dépose par le refroidissement une masse fibreuse, nacrée, qui cristallise dans l'eau, par une évaporation lente, en gros cristaux clinorhombiques.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^6BrAz.HCl.PtCl^2,$$

est en paillettes jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *nitrate* cristallise en aiguilles longues, peu solubles à froid, beaucoup plus solubles à chaud.

Le *sulfate*,

$$(C^{12}H^6BrAz)^2.S^2H^2O^8,$$

cristallise dans l'eau en aiguilles larges, groupées en éventails.

L'*oxalate neutre*,

$$(C^{12}H^6BrAz)^2.C^4H^2O^8,$$

est un précipité cristallin qu'on obtient en mélangeant une solution alcoolique de la base avec une solution aqueuse d'acide sulfurique. Il est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

DIBROMANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5Br^2Az$.
Atom. . . $C^6H^5Br^2Az = C^6H^3Br^2.AzH^2$.

1° *O-Dibromaniline dissymétrique.*

$$(AzH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 4).$$

Elle a été obtenue par Körner en réduisant l'*o*-dibromonitrobenzine.
C'est une base qui bout à 80°,4.

2° *M-Dibromaniline dissymétrique.*

$$(AzH^2 : Br : Br = 1 : 2 : 4).$$

Syn. : *α-dibromaniline*.

Elle prend naissance :

1° Dans la distillation de l'isatine dibromée, en présence de la potasse (Hofmann) ;

2° Par réduction de la dibromobenzine correspondante (Körner) ;

3° En chauffant en vase clos de l'azoxybenzide avec de l'acide bromhydrique (Sendziuk) ;

4° Lorsqu'on distille de l'acétanilide dibromée avec de la potasse (Griess). Le produit distillé est dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution est évaporée et le résidu est traité par l'eau bouillante, l'aniline monobromée, qui peut s'y rencontrer, se dissout à l'état de chlorhydrate, tandis que la dibromaniline reste à l'état insoluble (Baumhauer).

5° Lorsqu'on chauffe la nitrobenzine, vers 180°, avec de l'acide bromhydrique, il se produit de l'aniline di et tribromée.

Pour la préparer avec l'azoxybenzide, sans beaucoup de produits secondaires, on chauffe ce corps en vase clos avec un excès d'acide bromhydrique, d'une densité de 1,38, tant que la couche oléagineuse d'azoxybenzide n'a pas disparu. Le produit solide, dissous dans l'eau, neutralisé par le carbonate de sodium, fournit des aiguilles blanches de dibromaniline :

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2 + 4HBr = H^2O^2 + H^2 + 2C^{12}H^5Br^2Az.$$

L'acide iodhydrique, dans les mêmes circonstances, fournit de la benzidine.

La m-dibromaniline est en grands prismes rhombiques, ou en aiguilles fusibles à 79°,5 (Griess), peu solubles dans l'eau bouillante, aisément solubles dans l'alcool.

L'amalgame de sodium la transforme en aniline; par une action ménagée, il semble se former d'abord de l'aniline monobromée (Sendziuk).

Traitée en solution alcoolique par l'acide azoteux, elle engendre un dérivé diazoïque, que l'alcool transforme à chaud en une benzine dibromée liquide, bouillant à 215° (Meyer et Stüber).

C'est une base faible, dont les sels cristallisables sont décomposés par l'eau et colorent en jaune le bois de sapin.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^5Br^2Az.HCl,$$

s'obtient à l'aide d'une dissolution bouillante de la base dans l'acide chlorhydrique. Il cristallise sous forme de cristaux étalés, que l'eau chaude dédouble avec mise en liberté de la base, sous forme de gouttelettes huileuses qui viennent se rendre à la surface du liquide. On observe la même décomposition à l'évaporation spontanée d'une solution du sel dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^5Br^2Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en prismes jaunes, peu solubles dans l'eau.

Le *sulfate*,

$$(C^{12}H^5Br^2Az)^2.S^2H^2O^8,$$

est en aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, décomposables par l'eau. Cristallisé dans l'alcool, il se colore en rouge à l'air, et s'altère au voisinage de 100°; vers 130°, il se charbonne.

Dissoute dans l'acide acétique, la m-dibromaniline se dépose sans altération par l'évaporation du liquide.

M-dibromaniline symétrique

(AzH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 5).

Elle a été préparée par Körner en réduisant la m-dibromonitrobenzine correspondante, fusible à 104°,5.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 56°,5.

3° *P-Dibromaniline.*

(AzH^2 : Br : Br = 1 : 2 : 5).

Syn. : *Dibromaniline-β.*

Elle prend naissance lorsqu'on réduit la benzine dibromonitrée, fusible à 89°. On opère la réduction par le sulfure d'ammonium, ou mieux par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on traite par la soude et l'on distille dans un courant de vapeur d'eau surchauffée; on achève la purification par des cristallisations dans l'alcool.

Elle cristallise par évaporation de la solution alcoolique, en prismes mamelonnés, fusibles à 51-52°, insolubles dans l'eau.

Elle est très soluble dans l'alcool chaud, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme d'un liquide huileux (Meyer, Stüber).

Ses sels sont très instables.

Le *nitrate* cristallise en magnifiques aiguilles nacrées, décomposables par l'eau.

TRIBROMANILINES.

1° *Tribromaniline symétrique ou ordinaire.*

(AzH^2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6).

Elle se forme lorsqu'on fait réagir directement le brome sur l'aniline, sur la para ou l'o-bromaniline (Fritzsche, Hoffaun, Körner). Baumhauser l'a obtenue, mélangée à de la m-dibromaniline, en attaquant la nitrobenzine par l'acide bromhydrique.

Losanstsch conseille de traiter l'aniline, en suspension dans l'eau, par une solution de brome dans un mélange à parties égales d'alcool et d'eau.

Elle est en aiguilles fusibles à 118° (Körner), à 119-120° (Fittig et Büchner), bouillant sans décomposition vers 300°.

Avec l'acide azotique concentré, elle donne à chaud du dibromodinitrométhane, de la tétrabromobenzine bouillant à 95-96°, du bromanile, de l'acide picrique, de l'acide oxalique et un produit d'un rouge foncé. En variant les conditions de l'expérience, on obtient aussi de la dibromonitraniline, fusible

à 206-207°, et de la tribromobenzine fusible à 119 120° (Meyer, Stüber Wurster, Nölting).

2° *α-Tribromaniline*

(AzH : Br : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5).

Körner l'a obtenue en réduisant l'α-tribromonitrobenzine fusible à 112°.

Elle est en cristaux qui ne fondent pas encore à 130° et qui se décomposent à une température plus élevée. Elle possède des propriétés basiques.

TÉTRABROMANILINE.

($AzH^2 : Br^4$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6).

Elle se prépare par bromuration de la métabromaniline ou de la dibromaniline (1 : 2 : 5).

Elle est en aiguilles fusibles à 115°5 (Körner, Wurster et Nötling).

PENTABROMANILINE.

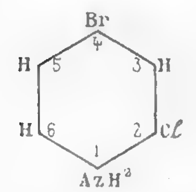
Formules { Équiv. . . $C^{12}H^2Br^5Az$.
Atom. . . $C^6H^2Br^5Az = C^6.Br^5.AzH^2$.

Aiguilles fusibles à 222°, obtenues par bromuration de la dibromaniline symétrique (1 : 3 : 5) (Körner).

III

Chlorobromanilines.

O-CHLORO-P-BROMANILINE.



Elle se forme, en même temps que la *p*-bromaniline, lorsqu'on soumet la

parabromonitrobenzine à l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, sans ménager la réaction; elle prend aussi naissance par la chloruration de la parabromaniline (Hübner et Alsberg, Fittig et Büchner).

Elle cristallise en longs prismes, fusibles à 69°-69°,5, volatilisables dans un courant de vapeur d'eau.

Elle se combine aux acides,

DICHLORO-P-BROMANILINE

(AzH^2 : Cl : Br : Cl = 1 : 2 : 4 : 6).

Elle prend naissance dans la chloruration de la p-bromaniline.

Elle est en cristaux fusibles à 93°,5, qui ne se combinent pas avec les acides (F. et B.).

PARACHLORODIBROMANILINE

(AzH^2 : Br : Cl = 1 : 2 : 4 : 6).

Obtenue par Hofmann en faisant réagir le brome sur la parachloraniline (chloraniline-α).

En arrosant avec du brome les cristaux de cette base, il se manifeste une vive réaction et la masse prend une coloration violette; on continue l'action du brome, jusqu'à ce que la matière fondue ne soit plus attaquée ; on lave le produit à l'eau et on le fait cristalliser dans l'alcool.

La p-chlorodibromaniline est en prismes incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther ; elle fond dans l'eau bouillante en une huile brune, qui se volatilise avec la vapeur d'eau pour se déposer ensuite sous forme d'aiguilles brillantes.

L'acide sulfurique la dissout avec une coloration violette, ce qui donne un soluté précipitable par l'eau; l'acide nitrique la décompose. La potasse et l'ammoniaque la dissolvent sans altération.

L'acide chlorhydrique bouillant la dissout aisément, mais la majeure partie se dépose par le refroidissement et la solution ne précipite ni par le chlorure platinique, ni par le sublimé. Elle ne paraît donc pas susceptible de s'unir aux acides.

O-CHLORODIBROMANILINE

(AzH^2 : Cl : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6).

Obtenue par Carl Langer en attaquant par le brome l'o-chloraniline.

Elle est en longues aiguilles blanches qui fondent à 123°,5 ; elle est donc isomérique avec la précédente.

TRIBROMO-M-CHLORANILINE

(AzH² : Br : Cl : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6).

Aiguilles blanches, minces, fusibles à 123°,5, qui se forment par l'action du brome sur la m-chloraniline (Carl Langer).

TRICHLORODIBROMANILINE

(AzH² : Cl : Br : Cl : Br : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6).

Aiguilles fines, incolores, fusibles à 238°,5, formées par l'action du chlore non en excès sur la dibromaniline symétrique.

TRIBROMODICHLORANILINE

(AzH² : Br : Cl : Br : Cl : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6).

Belles aiguilles blanches, fondant à 219°,5, qui prennent naissance lorsqu'on fait réagir le brome sur la dichloraniline symétrique.

IV

Iodanilines.

M-IODANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6IAz$.
Atom. . . $C^6H^6IAz = C^6H^4I.AzH^2$.

(AzH² : I = 1 : 3).

Syn. : β-*iodaniline*.

Elle a été obtenue par Griess en réduisant par le sulfure d'ammonium la m-iodonitrobenzine (β-iodonitrobenzine), fusible à 34°, dérivée de la β-diazonitrobenzine.

Elle cristallise en lamelles argentées, fusibles à 25°.

P-IODANILINE

$(AzH^2 : I = 2 : 4)$.

On l'obtient :

1° Par l'action directe de l'iode sur l'aniline (Hofmann) ;

2° Dans la réduction de la benzine iodonitrée, obtenue en nitrant l'iodobenzine (Kékulé) ;

3° En réduisant par le sulfure d'ammonium l'α-iodonitrobenzine, fusible à 171°,5, dérivé de l'α-diazonitrobenzine (Dérivé *para*) (Griess).

4° En décomposant par l'acide chlorhydrique l'iodacétanilide (Michael et Norton).

Pour l'obtenir en partant de l'aniline, on ajoute peu à peu à la base anhydre 1 partie et demie d'iode, et on traite le produit cristallin par de l'acide chlorhydrique étendu d'un peu d'eau; il se forme un chlorhydrate d'iodaniline, tandis que celui d'aniline reste en solution. On lave ce produit à l'acide chlorhydrique, on le dissout dans l'eau bouillante qu'on additionne de noir lavé ; on purifie le sel par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. On précipite finalement la base par l'eau bouillante, on la dissout dans l'alcool et on précipite par l'eau ; il reste en solution une certaine quantité de base, se déposant par évaporation en gouttelettes huileuses qui se solidifient par le refroidissement.

On la prépare plus facilement avec la p-iodacétanilide.

A cet effet, on dissout l'acétanilide dans beaucoup d'acide acétique cristallisable et on y ajoute une molécule de chlorure d'iode.

La solution brune laisse déposer peu à peu une partie de l'iodacétanilide formée ; on précipite le reste par l'eau, et on fait cristalliser le tout dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des tables rhombiques, fusibles à 181°,5, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, ce dérivé fournit, après saturation avec l'ammoniaque, la p-iodaniline. Le rendement est très avantageux (Michael et Norton).

La p-iodaniline cristallise en prismes ou en aiguilles, jamais en octaèdres; elle fond à 60° et peut rester longtemps en surfusion; elle est volatile sans décomposition et distille facilement avec la vapeur d'eau. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les essences et les huiles grasses; l'eau bouillante n'en prend qu'une faible quantité, qu'elle abandonne par le refroidissement en fines aiguilles enchevêtrées.

Ses solutions n'ont aucune action sur les réactifs colorés ; toutefois, elles colorent en jaune vif le bois de sapin et la moelle de sureau.

Exposée à l'air, elle se colore peu à peu et finit par devenir entièrement noire. Le chlorure de chaux la colore en rouge.

Chauffée doucement avec du potassium, elle se décompose avec violence, en donnant de l'iodure et du cyanure de potassium.

L'amalgame de potassium, en agissant sur une solution de son nitrate, régénère un peu d'aniline, en même temps qu'il se forme un corps cristallin, de couleur jaune; le zinc et l'acide sulfurique la transforment en aniline; il en est de même avec l'acide iodhydrique à 100°.

Elle est inattaquable par la potasse bouillante, en soluté aqueux ou alcoolique.

Avec le chlore, elle donne de la trichloraniline, du trichlorophénol et du chlorure d'iode; avec le brome, de l'aniline tribromée et du bromure d'iode; avec un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, du chloranile et du trichlorophénol.

L'acide nitrique concentré l'attaque vivement, avec dépôt d'iode et formation d'acide picrique. L'anhydride chromique l'attaque énergiquement.

Chauffée avec l'éther éthyliodhydrique, elle engendre de l'éthyl et de la diéthylaniline, l'iode étant mis en liberté (Hofmann). Avec le bromure d'éthyle, Kékulé a obtenu du bromhydrate d'éthyliodaniline.

Lorsqu'on fait passer du chlorure de cyanogène dans une solution éthérée d'iodaniline, il y a formation de chlorhydrate de mélaniline diiodée

$$C^{26}H^{11}I^{2}Az^{3}.HCl,$$

et de phénylcarbamide iodée,

$$C^{2}H^{2}I(C^{12}H^{5})Az^{2}O^{2}.$$

Elle se combine avec les acides pour former des sels cristallisables, qui sont moins solubles que ceux d'aniline; aussi une solution aqueuse d'aniline précipite-t-elle l'iodaniline de ses sels. Elle précipite les sels d'aluminium, mais elle est sans action sur les sels de zinc et de fer; avec le sulfate de cuivre, elle donne un précipité jaune.

Le *chlorhydrate d'iodaniline*,

$$C^{12}H^{6}IAz.HCl,$$

cristallise dans l'eau bouillante en lamelles ou en aiguilles minces, larges, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. Sa solution aqueuse est complètement précipitée par l'acide chlorhydrique concentré.

Le *bromhydrate* ressemble complètement au sel précédent.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{6}IAz.HCl,PtCl^{2},$$

est un précipité cristallin, d'un rouge orangé.

Le *chloraurate* est une poudre écarlate, peu stable.

L'*iodhydrate* se présente sous forme d'une masse radiée, facilement décomposable, plus soluble que le chlorhydrate.

Le *nitrate*,

$$C^{12}H^{6}IAz.AzO^{6}H,$$

cristallise dans l'eau en belles aiguilles longues, très minces, fort solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa solution aqueuse se précipite par le nitrate d'argent.

Le *sulfate*,

$$(C^{12}H^{6}IAz)^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en paillettes brillantes, qui se décomposent à l'ébullition dans l'eau ; car, lorsqu'on le fait cristalliser, il reste toujours un résidu insoluble.

L'*oxalate*,

$$(C^{12}H^{6}IAz)^{2}.C^{4}H^{2}O^{8},$$

cristallise en longues aiguilles aplaties, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

M-DIIODANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{5}I^{2}Az.$
Atom. . . $C^{6}H^{5}I^{2}Az = C^{6}H^{3}I^{2}.AzH^{2}.$

$$(AzH^{2} : I : I = 1 : 2 : 4).$$

Elle prend naissance lorsqu'on traite par une solution alcoolique d'iode le chlorure de mercure-phénylammonium, $C^{12}H^{5}Hg^{2}Az.HCl$ (Rudolph), ou encore par la réaction du chlorure d'iode sur une solution acétique d'aniline (Michael et Norton).

Aiguilles blanches, fusibles à 95-96°, qui donnent avec les acides des sels décomposables par l'eau froide, et que l'éther azoteux transforme en m-diiodobenzine.

TRIIODANILINE SYMÉTRIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{4}I^{3}Az.$
Atom. . . $C^{6}H^{4}I^{3}Az = C^{6}H^{2}I^{3}.AzH^{2}.$

$$(AzH^{2} : I : I : I = 1 : 2 : 4 : 6).$$

On l'obtient en faisant réagir le chlorure d'iode sur une solution chlorhydrique d'aniline. Elle cristallise en longues aiguilles, fusibles à 185°,5 (Stenhouse, Michael et Norton) ; elle est assez soluble dans l'alcool bouillant.

V

Nitranilines.

O-NITRANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6H^6(AzO^2)Az = C^6H^4(AzO^2).AzH^2$.

$(AzH^2 : AzO^4 = 1 : 2)$.

Syn. : *γ-nitraniline.*

Elle se forme par l'action de l'ammoniaque sur la bromonitrobenzine, fusible à 38° :

$$C^{12}H^4(AzO^4)Br + 2AzH^3 = AzH^4Br + C^{12}H^6(AzO^4)Az.$$

On chauffe le composé bromonitré avec une solution alcoolique d'ammoniaque pendant 12 à 15 heures, à une température de 180°; on évapore à sec le produit de la réaction et on purifie le résidu par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il est préférable de réduire directement l'o-dinitrobenzine (Rinne et Zincke), ou de traiter l'o-nitracétanilide par l'acide chlorhydrique, à la température de 100° (Grethen).

Nietzki et Benckiser chauffent pendant 1 heure, à 170-180°, l'o-nitraniline sulfonate de potassium avec 10 p. d'acide chlorhydrique, d'une densité de 1,2. On obtient ainsi un liquide à peine coloré, qui fournit par l'ammoniaque des lamelles jaune d'or, fusibles à 71°,5.

On arrive plus rapidement au même résultat en opérant ainsi qu'il suit :

On dissout 1 p. d'acétanilide pure dans 4 p. d'acide sulfurique fumant, en refroidissant. Après avoir chauffé pendant quelques heures au bain-marie, on ajoute 1 p. d'acide sulfurique ordinaire et on laisse refroidir; on nitre alors, à basse température, avec une quantité calculée d'acide azotique. On verse dans l'eau, on laisse reposer pour éliminer complètement l'acide acétique et on prépare l'o-nitraniline sulfonate de potassium avec le carbonate de potassium. 20 gr. d'acétanilide donnent 25 gr. de sel potassique, que l'acide chlorhydrique scinde quantitativement en o-nitraniline et acide sulfurique :

$$C^{12}H^5K(AzO^4)S^2O^6 + H^2O^2 = S^2KHO^8 + C^{12}H^6(AzO^4)Az.$$

L'o-nitraniline est en aiguilles fines, longues, d'un jaune foncé, fusibles à 71°,5 (Körner) elle est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que ses iso-

mères, et se volatilise plus facilement avec la vapeur d'eau. Sa solution bouillante dépose d'abord des gouttelettes oléagineuses, qui finissent par cristalliser en aiguilles ; à une température plus élevée, elle se volatilise, sans décomposition marquée.

L'étain et l'acide chlorhydrique la convertissent en phénylène-diamine, fusible à 99°.

Elle se dissout dans l'acide nitrique fumant pour former une solution qui n'est pas précipitée par l'eau, mais qui dépose à la longue des flocons rouges.

Elle s'unit au quinon pour former des produits d'addition de composition variable, mais de propriétés physiques constantes : ce sont de gros cristaux rouges, fusibles à 94-97° (Hebebrand).

Ses sels sont colorés en jaune, ce qui les distingue des isomères correspondants.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az.HCl,$$

est en aiguilles jaunâtres, dédoublables par l'eau.

Le *nitrate* cristallise en petites aiguilles jaunes.

Le *sulfate* ne paraît pas susceptible de cristalliser (Walker et Zincke).

L'*acide o-nitraline-sulfonique*, $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az.S^{2}O^{6}$, se prépare en dissolvant 1 p. d'acétyl-sulfanilate de sodium dans 5 p. d'acide sulfurique concentré ; on refroidit soigneusement et on ajoute une quantité calculée d'acide nitrique dissous dans l'acide sulfurique ; on verse dans l'eau glacée, on traite par la chaux ; on filtre, on ajoute un excès d'acide sulfurique étendu et on fait bouillir pour éliminer l'acide acétique. En saturant le soluté par le carbonate de potassium et en le précipitant, après filtration, par un excès de potasse caustique, on obtient l'*o-nitraniline-sulfonate de potassium*, sel peu soluble dans les alcalis, qu'on représente par le schéma suivant :

C SO³K
CH 5 4 3 CH
CH 6 1 2 AzO⁴
AzH²

On a vu plus haut que l'acide chlorhydrique transforme ce sel en o-nitraniline.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de la potasse caustique, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme un sel qui cristallise en longues aiguilles, probablement l'*o-nitrophénol-sulfonate de potassium* (N. et B.).

M-NITRANILINE

$$(AzH^2 : AzO^4 = 1 : 3).$$

Elle a été obtenue par Hofmann et Muspratt en réduisant partiellement la m-dinitrobenzine, fusible à 86° :

$$C^{12}H^4(AzO^4)^2 + H^6 = 2H^2O^2 + C^{12}H^6(AzO^4)Az.$$

Pour la préparer, on dissout 10 p. du dérivé dinitré dans 30 p. d'alcool à 90°, on ajoute 5 p. d'ammoniaque concentrée et on fait passer dans le soluté, à une douce chaleur, un courant d'acide sulfhydrique, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus que fort peu de soufre; on précipite par l'eau et on reprend le précipité à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique étendu, qui s'empare de la m-nitraniline; la solution chlorhydrique est traitée par l'ammoniaque et le précipité est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante (Beilstein et Kurbatow).

Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 109°,9, bouillant à 285° (M. et H.), ayant pour densité 1,43 (Schröder); sa saveur est sucrée et brûlante. A froid, elle n'a presque pas d'odeur, mais à chaud elle développe une odeur aromatique, qui rappelle celle de l'aniline.

Elle se dissout à 18°,5 dans 600 p. d'eau; l'eau bouillante, l'alcool et l'éther la dissolvent facilement. Elle colore en jaune le bois de pin et l'épiderme; elle ne donne pas de coloration violette avec le chlorure de chaux.

La lessive de soude, même à l'ébullition, est sans action sur elle (Wagner).

L'acide nitrique l'attaque vivement, avec production d'acide picrique.

Au contact du brome, elle dégage de la chaleur et donne naissance à une matière brune et résineuse qui, dissoute dans l'alcool, laisse déposer des cristaux jaunes, probablement de dibromonitraniline.

Avec le chlorure de cyanogène, en solution éthérée, elle engendre du *chlorhydrate de dinitromélaniline*,

$$C^{26}H^{11}(AzO^4)^2Az^3.HCl.$$

Toutefois, en présence d'un peu d'eau, il y a formation de *nitrophénylcarbamide*,

$$C^4H^2(AzO^4)(C^{12}H^5)Az^2O^2.$$

Les agents réducteurs, comme l'acide iodhydrique ou un mélange de fer et d'acide acétique, la transforment en m-phénylène-diamine; avec l'amalgame de sodium, on obtient le l'hydrazo-aniline, tandis que l'acide azoteux donne de la m-diazonitrobenzine,

$$C^{12}H^3(AzO^4)Az^2.$$

La m-nitraniline est une base faible : elle ne précipite pas les solutions métalliques et elle est déplacée de ses sels par l'aniline.

Tous ses sels sont acides, précipitables par les alcalis ou les carbonates alcalins.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^6(AzO^4)Az.HCl,$$

est en lamelles rhombiques, incolores, nacrées, décomposables par l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^6(AzO^4)Az.HCl.PtCl^2,$$

s'obtient à l'aide d'une dissolution alcoolique. C'est un précipité jaune très soluble dans l'eau et même dans l'alcool; on le purifie par des lavages à l'éther.

Le *nitrate* est une poudre cristalline, facilement soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'acide azotique.

Le *sulfate* est en tables rhombiques, brillantes, microscopiques.

L'*oxalate*,

$$[C^{12}H^6(AzO^4)Az]^2.C^4H^2O^8,$$

constitue des cristaux jaunâtres, qu'on prépare à l'aide des dissolutions alcooliques des deux composants.

Le *tannate* est un précipité floconneux.

Le *tartrate* est en plaques jaunes, rectangulaires.

A la m-nitraniline se rattachent trois corps qui en dérivent par réduction, la *nithialine*, la *nitrosophénylinc* et l'*hydrazo-aniline*.

Nithialine.

Lorsqu'on abandonne la m-nitraniline avec une solution alcoolique de sulfure d'ammonium, il se dépose des cristaux d'hyposulfite d'ammonium, tandis que le liquide donne par évaporation une substance qui se présente, après des lavages au sulfure de carbone, à l'alcool tiède et à l'eau, sous forme d'une poudre jaune, amorphe, à peine soluble dans les dissolvants ordinaires et dans les acides. C'est la nithialine d'Arppe.

Dissoute dans l'acide sulfurique, elle donne avec le chlorure platinique un précipité rouge brun.

Nitrosophényline.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6Az^2O^2$ (?).
Atom. . . $C^6H^6Az^2O = C^6H^4(AzO).AzH^2$ (?).

Nom donné par Church et Perkin à un produit de réduction mal défini de la dinitrobenzine ou de la m-nitraniline.

On la prépare en introduisant des lamelles de zinc dans une solution alcoolique de dinitrobenzine, puis en ajoutant avec précaution de l'acide chlorhydrique concentré. Lorsque la liqueur a pris une teinte cramoisie, on la neutralise par un alcali; on lave l'oxyde de zinc précipité avec de l'alcool, on évapore celui-ci, on précipite par l'eau, et on purifie le produit par dissolution dans l'alcool et nouvelle précipitation par l'eau.

C'est une masse noire, brillante, cassante, insoluble dans l'eau, peu soluble dans la benzine, facilement dans l'alcool et dans les acides. Elle possède un grand pouvoir colorant : une solution alcoolique à 2 millièmes est orange et paraît opaque à la lumière réfléchie. Les acides sulfurique et chlorhydrique donnent des solutés cramoisis, précipitables par les alcalis. Attaquée par l'hydrogène naissant, elle finit par se décolorer, en donnant un corps non oxygéné (Church et Perkin).

Hydrazo-aniline.

Formules { Atom. . . $C^{24}H^{14}Az^4$.
Équiv. . . $C^{12}H^{14}Az^4 = \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4(AzH^2).AzH. \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C^6H^4(AzH^2).AzH. \end{array} \right.$

Syn. : *Diamido-hydrazobenzol.*

Ce composé, qui est un dérivé diamidé de l'hydrazobenzol, se forme lorsqu'on attaque par l'hydrogène naissant une solution alcoolique de m-nitraniline. Le liquide se colore et dépose une poudre brune; on porte à l'ébullition, on filtre, on précipite par l'eau et on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Il cristallise en longues aiguilles, d'un jaune d'or, fondant un peu au-dessus de 140°, sublimables à une température plus élevée. Il est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il joue le rôle d'une base diacide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{14}Az^4.2HCl,$$

qui se prépare en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolution alcoolique de la base, est en lamelles jaunes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, à peine dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{14}Az^{4}(HCl.PtCl^{2})^{2},$$

est un précipité couleur de chair.

Le *nitrate* est en aiguilles jaunes, facilement solubles.

Le *sulfate*,

$$C^{24}H^{14}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est un précipité jaune, cristallin, peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'alcool et dans l'éther (Haarhaus).

P-NITRANILINE

$$(AzH^{2} : AzO^{4} = 1 : 4).$$

Syn. : *α-nitraniline*.

On l'obtient par des procédés détournés :

1° Lorsqu'on décompose par la potasse le nitrophényl-pyrotartrimide (Arppe), l'acétanilide et le succinanilide nitrés (Hofmann).

2° Dans l'action de l'ammoniaque sur la p-chloronitrobenzine, fusible à 83° (Engelhardt et Latschinow) :

$$C^{12}H^{4}(AzO^{4})Cl + 2AzH^{3} = AzH^{4}Cl + C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az.$$

3° En faisant réagir l'ammoniaque alcoolique, à 180-190°, sur l'α-bromonitrobenzine fusible à 125° (Walker et Zincke).

4° Dans l'action de l'ammoniaque à 140° sur l'éther méthylique de l'orthonitrophénol fusible à 110° (Salkowski).

Pour la préparer, d'après Hofmann, il faut transformer à froid l'acétaniline en dérivé nitré, au moyen de l'acide nitrique fumant, précipiter par l'eau et distiller le précipité avec de la soude ; on purifie la base par cristallisation.

Witt conseille de dissoudre 1 p. d'acétanilide dans 3 p. d'acide nitrique, d'une densité de 1,5, et d'ajouter de l'eau : le p-nitracétanilide se précipite, tandis que l'o-nitracétanilide reste en dissolution ; on saponifie ensuite par l'acide chlorhydrique.

La p-nitraniline cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunes, fusibles à 141° (Hübner), ayant pour densité 1,424 (Schröder) ; les cristaux appartiennent au système monoclinique (Bodewig).

Elle est soluble dans 45 p. d'eau bouillante et dans 1250 p. d'eau, à la température de 18°,5 (Arppe).

Comme l'o-nitraniline, c'est une base faible, qui ne se combine pas à l'iodure d'éthyle (Hofmann).

L'acide nitrique la dissout sans altération.

Avec l'acide azoteux, elle donne de l'α-diazonitrobenzine, $C^{12}H^{5}(AzO^{4})Az^{2}$ (Griess).

Les réducteurs ordinaires le transforment en α-phénylène-diamine, tandis que l'amalgame de sodium ne donne qu'une masse brune, résinoïde (Haarhaus).

Les solutions de ses sels donnent avec les alcalis, les carbonates alcalins et l'aniline des précipités cristallins de p-nitraniline.

Le *chlorhydrate* de *p-nitraniline*,

$$C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az.HCl,$$

est en tables rhombiques hexagonales, qui se décomposent par la chaleur ou même en présence d'une grande quantité d'eau. Sa solution donne avec les alcalis un précipité soluble dans un excès de réactif.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az.HCl.PtCl^{2},$$

se forme lorsqu'on mélange des solutions concentrées de chlorhydrate, aqueuses ou alcooliques, avec du chlorure de platine.

Il est en aiguilles fines, groupées en étoiles, plus solubles dans l'alcool que dans l'eau. Des lavages prolongés à l'alcool et à l'éther le décomposent, en laissant comme résidu une poudre jaune peu soluble.

Le *nitrate* cristallise en prismes longs et brillants.

Le *sulfate*,

$$[C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az]^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en grandes lames brillantes, décomposables par l'eau.

Le *tannate* se précipite sous forme de flocons lorsqu'on ajoute du tannin à une solution de la base, en présence d'un peu de potasse caustique.

Le *tartrate* est en aiguilles jaunes; sa solution ne précipite pas par la potasse, mais prend une coloration rouge.

Les nitranilines se transforment en acides nitrobenzoïques et phtaliques, en passant par leurs dérivés diazoïques.

On additionne, par exemple, 13^{gr},8 de p-nitraniline pulvérisée de 500 centimètres cubes d'eau, 20^{gr},6 d'acide chlorhydrique concentré et 7 grammes de nitrite de sodium dissous dans 40 grammes d'eau; on agite constamment, jusqu'à disparition des cristaux nitrés et jusqu'à ce qu'il se dépose des cristaux jaunes du dérivé diazoïque; on ajoute celui-ci, par petites portions, dans une dissolution chaude de 25 grammes de sulfate de cuivre et de 28 grammes de cyanure de potassium, le tout dissous dans 150 centimètres cubes d'eau. L'opération marche rapidement; on chauffe à l'ébullition et on filtre après

refroidissement. On obtient ainsi un nitrobenzonitrile brut qu'on fait bouillir pendant une demi-heure avec de la soude caustique, ce qui fournit de l'acide p-nitrobenzoïque, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

On prépare de la même manière l'acide *ortho* et l'acide *méta*-nitrobenzoïque.

Traités à leur tour par le nitrite de sodium et le cyanure de cuivre, les acides amidobenzoïques se transforment en acides cyanobenzoïques isomériques, susceptibles de fournir par saponification les acides phtaliques correspondants (Sandmeyer).

DINITRANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^3(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^6H^3(AzO^2)^2AzH^2$.

M-dinitraniline dissymétrique.

$(AzH^2 : AzO^4 : AzO^4 = 1 : 2 : 4)$.

Elle se forme :

1° En décomposant le dinitrophénylcitraconimide par le carbonate de sodium (Gottlieb);

2° En saponifiant par la potasse le dinitracétanilide (Rudnew);

3° Au moyen du chloro-m-dinitrobenzol (Engelhardt et Latschinow), ou du bromo m-dinitrobenzol et d'une solution alcoolique d'ammoniaque (Clemm);

4° Dans l'action de l'ammoniaque sur l'anisol dinitré, vers 120° (Salkowski).

Rudnew a démontré l'identité des dinitranilines de Gottlieb et de Clemm.

Pour la préparer, on traite le dinitrophénolcitraconimide par une solution diluée et bouillante de carbonate de sodium : il se dégage de l'acide carbonique et il se dissout du dinitrophénylcitraconamate de sodium, en même temps qu'il se précipite sous forme d'une poudre jaune de la dinitraniline, qu'on purifie par deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant.

Rudnew conseille d'ajouter peu à peu 10 p. d'acétanilide dans un mélange formé de 50 p. d'acide azotique et de 40 p. d'acide sulfurique, le tout fortement refroidi; on ajoute ensuite des morceaux de glace pour précipiter le dérivé dinitré,

$$C^4H^2O^2[C^{12}H^5(AzO^4)^2Az].$$

Après avoir purifié ce composé, on le décompose, en bouillie alcoolique, par la potasse caustique; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool.

Enfin, on peut aussi chauffer la benzine dinitrée monochlorée avec de l'ammoniaque alcoolique en vase clos, évaporer à sec et faire cristalliser le résidu dans l'alcool. Ce procédé est le plus avantageux.

Elle est sous forme de petites tables rhomboïdales, d'un jaune verdâtre, fusibles à 175° (Rudnew), à 182° (Schaumann), sublimables en lamelles rhomboïdales irrégulières. Elle détone lorsqu'on la chauffe brusquement.

Elle est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante 1000 p. d'alcool à 88° en prennent 5, 8 p. à la température de 18° (Rudnew); à la température de 21°, 1 p. exige pour se dissoudre 132 p. 6 d'alcool à 95° (Salkowski).

Elle ne se combine pas aux acides.

Le sulfhydrate d'ammonium la convertit en nitrophénylènediamine, $C^{12}H^5(AzO^4).Az^2H^4$. Avec l'étain et l'acide chlorhydrique, elle donne une triamidobenzine (Salkowski); avec le fer et l'acide acétique, Hofmann a obtenu de la phénylènediamine et de l'ammoniaque.

En solution alcoolique, un courant d'acide azoteux semble la transformer en un dérivé diazoïque; car la solution dégage à chaud de l'azote et il y a formation de dinitrobenzine, fusible à 86°.

Bouillie avec de la potasse étendue, on observe une coloration rouge; cette réaction est très sensible (Willgerodt).

M-dinitraniline symétrique.

$$(AzH^2 : AzO^4 : AzO^4 = 1 : 2 : 6).$$

Elle prend naissance par l'action de l'ammoniaque, à 150°, sur le dinitranisol correspondant, fusible à 116°; ou encore par l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur la m-diiodonitrobenzine (Körner).

Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 158°. 1 p. se dissout à 21° dans 192 p. d'alcool à 95°.

Avec l'azotite d'éthyle, elle donne de la métadinitrobenzine, à la température de 150° (Salkowski).

TRINITRANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4(AzO^4)^3Az$.
Atom. . . $C^6H^2(AzO^2)^3.AzH^2$.

$$(AzH^2 : AzO^4 : AzO^4 : AzO^4 = 1 : 2 : 4 : 6).$$

Syn : *Picramide.*

Elle a été obtenue par Pisani en faisant réagir l'ammoniaque sur la benzine trinitrée monochlorée (chlorure de picryle) :

$$C^{12}H^2Cl(AzO^4)^3 + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^{12}H^4(AzO^4)^3Az.$$

On broie le chlorure avec un excès de carbonate d'ammonium, on traite par l'eau et on fait cristalliser la partie insoluble dans l'alcool bouillant[1].

Elle cristallise en plaques d'un jaune foncé, à reflets violets (Pisani), ou en

1. *Comptes rendus*, t. XXXIX, 852.

aiguilles orangées, striées, à reflets violets, fusibles à 188°. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais facilement dans l'alcool bouillant, le chloroforme et l'acide acétique.

Elle ne détone pas à chaud, mais elle émet des vapeurs nitreuses et laisse un résidu charbonneux.

Le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique la transforme en diamido-oxyphénol (Salkowski). L'éther azoteux est sans action, même à la température de 160° (Meyer, Stüber). Les alcalis aqueux la dédoublent à l'ébullition en ammoniaque et en acide picrique. Elle ne possède plus de propriétés basiques; bien plus, elle s'unit avec diverses bases et plusieurs carbures aromatiques.

La *combinaison benzénique* (*benzoltrinitraniline*),

$$C^{12}H^6[C^{12}H^4(AzO^4)^3Az],$$

est en prismes jaune clair, qui s'effleurissent rapidement à l'air (Mertens). Elle donne une combinaison analogue avec le toluène :

$$C^{14}H^8[C^{12}H^4(AzO^4)^3Az].$$

L'*aniline-trinitraniline*,

$$C^{12}H^7Az[C^{12}H^4(AzO^4)^3Az],$$

constitue des prismes noirs, décomposables par l'alcool à l'ébullition (Mertens).

VI

Chloronitranilines.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5Cl(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6H^5Cl(AzO^2)Az = C^6H^3Cl(AzO^2).AzH^2$.

1° DÉRIVÉS DE L'O-CHLORANILINE.

Ils ont été obtenus par Beilstein et Kurbatow par la nitration de l'o-chloracétanilide. 10 p. de cette dernière sont introduites peu à peu dans un mélange refroidi de 15 p. d'acide azotique, d'une densité de 1,52 et de 30 p. d'acide sulfurique. En précipitant par la neige, on obtient deux chloronitracétanilides isomères, qu'on décompose par la soude. Le mélange est séparé par la ligroïne, dans laquelle cristallise d'abord l'o-chloro-m-nitraniline.

O-chloro-m-nitraniline

$(AzH^2 : Cl : AzO^4 = 1 : 2 : 5)$.

Elle est en aiguilles jaunes, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 117-118°.

Son dérivé acétylé est en aiguilles incolores, fusibles à 153-154°.

Avec l'éther azoteux, on obtient par réduction la p-chloronitrobenzine,

O-chloro-p-nitraniline.

$(AzH^2 : Cl : AzO^4 = 1 : 2 : 4)$.

Les eaux mères de l'isomère précédent contiennent ce corps, mais en petite quantité; aussi est-il difficile de l'obtenir pur. Il est possible que cette chloronitraniline soit identique à celle qu'on obtient par l'action de l'ammoniaque alcoolique, à 210°, sur l'o-dichloronitrobenzine

$(Cl : Cl : AzO^4 = 1 : 2 : 4)$,

car, obtenue de cette façon, cette base est également en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 104-105°, donnant par l'éther azoteux de la m-chloronitrobenzine.

2° DÉRIVÉS DE LA M-CHLORANILINE.

Par la nitration de la m-chloracétanilide, on obtient deux dérivés isomériques qui, saponifiés par l'ammoniaque à 160°, fournissent deux bases, qu'on sépare par distillation avec la vapeur d'eau, la première passant seule à la distillation.

M-chloro-o-nitraniline.

$(AzH^2 : Cl : AzO^4 = 1 : 3 : 6)$.

Elle se forme lorsqu'on attaque par l'ammoniaque alcoolique la m-dichloronitrobenzine, fusible à 31° $(Cl : Cl : AzO^4 = 1 : 3 : 6)$, à la température de 160° (Körner); on peut encore prendre pour point de départ le chloro-o-dinitrobenzol, fusible à 39° (Laubenheimer).

Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 124-125°.

Elle donne avec l'acide azoteux de la p-chloronitrobenzine, et elle fournit par réduction de l'o-phénylènediamine.

M-chloro-p-nitraniline

$(AzH^2 : Cl : AzO^4 = 1 : 3 : 4)$.

Cette base, non volatile avec la vapeur d'eau, cristallise dans la benzine en lamelles jaunes, fusibles à 156-157°. Son dérivé acétylé fond à 141-142° et l'éther nitreux la transforme en *o-chloronitrobenzine,* fusible à 32°,5 et bouillant à 243°, chloronitrobenzine dite *liquide,* pour laquelle Jungfleisch a indiqué 15° comme point de fusion. Comme contrôle, Beilstein et Kurbatow ont successivement transformé l'o-chlorobenzine nitrée en o-chloraniline, o-chloracétanilide et dichloraniline.

3° DÉRIVÉS DE LA P-CHLORANILINE.

On ne connaît actuellement que le dérivé suivant :

P-chloro-o-nitraniline

$(AzH^2 : AzO^2 : Cl = 1 : 2 : 4)$.

On l'obtient en nitrant la p-chloracétanilide; ou encore, en faisant réagir sur le p-dichloronitrobenzol une solution alcoolique d'ammoniaque, à la température de 100° (Körner).

Elle cristallise dans la ligroïne en aiguilles orangées, fusibles à 115°. L'azotite d'éthyle la transforme en m-chloronitrobenzine. Réduite par l'amalgame de sodium, elle engendre l'o-phénylènediamine.

CHLORODINITRANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Cl(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^6H^4Cl(AzO^2)^2Az = C^6H^2Cl(AzO^2)^2.AzH^2$.

$(AzH^2 : AzO^4 : Cl : AzO^4 = 1 : 2 : 4 : 6)$.

Elle prend naissance lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque alcoolique sur la p-dichloro-α-dinitrobenzine, fusible à 104° (Körner); ou le chlore sur la (v-)-m-dinitraniline, fusible à 138°; ou enfin, par l'action de l'ammoniaque sur l'éther méthylique du β-chlorodinitrophénol,

$$C^2H^2[C^{12}H^3Cl(AzO^4)^2O^2].$$

Elle cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 144°,7, que la potasse transforme rapidement en chlorodinitrophénol.

DICHLORONITRANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Cl^2(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6H^4Cl^2(AzO^2)Az = C^6H^2Cl^2(AzO^2).AzH^2$.

1° *O-dichloronitraniline symétrique*

($AzH^2 : Cl : Cl : AzO^4 = 1 : 3 : 4 : 6$).

On l'obtient en traitant par une solution alcoolique d'ammoniaque, vers 200°, l'α-trichlorobenzine, fusible à 58°; on peut aussi nitrer le dichloracétanilide correspondant, séparer par cristallisation dans l'alcool, où il est moins soluble, l'amide d'un isomère, et saponifier cet amide par l'acide sulfurique concentré.

Elle se présente sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 175° (Beilstein et Kurbatow).

L'amide acétique isomère, qui se forme ci-dessus, fournit à la saponification une dichloraniline qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 95-96° [$AzH^2 : AzO^2 : Cl : Cl = 1 : 2(?) : 3 : 4$].

Enfin, on obtient une troisième dichloraniline isomère des deux précédentes [$AzH^2 : Cl : Cl : AzO^4 = 1 : 2 : 3 : 6$], en attaquant à 210° la trichloronitrobenzine fusible à 55-56°.

Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 162-163° (Beilstein et Kurbatow).

2° *M-dichloro-o-nitraniline symétrique*

($AzH^2 : AzO^4 : Cl : Cl : = 1 : 2 : 3 : 5$).

Elle dérive de la m-dichloro-p-nitrobenzine symétrique.

Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 79°. Son amide acétique, soluble dans le sulfure de carbone, se forme quand on nitre le dichloracétanilide symétrique (Beilstein et Kurbatow).

On en connaît trois isomères :

La *m-p-nitrodichloraniline symétrique*

[$AzH^2 : Cl : AzO^2 : Cl = 1 : 3 : 4 : 5$],

qu'on obtient en nitrant le dichloracétanilide symétrique. On la sépare de l'isomère ci-dessus au moyen du sulfure de carbone, qui ne dissout que ce dernier. Elle est en aiguilles jaunes, fusibles à 170-171°, que l'azotite d'éthyle transforme en dichloronitrobenzine, fusible à 71° (Beilstein et Kurbatow).

La *m-dichloro-o-nitraniline* (a),

$$[AzH^2 : Cl : Cl : AzO^4 = 1 : 2 : 4 : 6],$$

qui cristallise en aiguilles d'un jaune orangé, fusibles à 100°. Son amide acétique se forme lorsqu'on nitre le dichloracétanilide correspondant (Witt); ou lorsqu'on chlore le chloronitracétanilide (1 : 4 : 6) ; l'amide est saponifiée par l'acide chlorhydrique, à la température de 150-180°. L'éther azoteux la transforme en dichloronitrobenzine fusible à 64-65° (m-dichloro-(s)-nitrobenzine).

La m-dichloro-p-nitraniline (v),

$$[AzH^2 : Cl : AzO^4 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6],$$

qui a été obtenue par Körner en nitrant la p-nitraniline.

Elle est en aiguilles courtes, d'un jaune citron, fusibles à 188°. Avec l'éther azoteux, elle donne la dichloronitrobenzine, fusible à 64-65°.

3° *P-dichloro-nitraniline symétrique*

$$(AzH^2 : Cl ; AzO^4 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5)$$

L'amide acétique de cette base est très soluble dans la benzine, ce qui permet de la séparer d'un isomère, les deux corps se produisant lorsqu'on nitre le p-dichloracétanilide. L'amide, traitée par l'acide sulfurique concentré, vers 100° fournit la base elle-même sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 153° (Beilstein et Kurbatow). Elle est soluble dans l'alcool, très peu dans l'acide acétique, encore moins dans la ligroïne ; en échangeant le groupement AzH^2 contre du chlore, elle donne l'α-trichloronitrobenzine symétrique.

L'*isomère*,

$$[AzH^2 : Cl : Cl : AzO^4 = 1 : 2 : 5 : 6],$$

s'obtient au moyen de l'amide isomérique ci-dessus, et aussi par l'action de l'ammoniaque, à 150-160°, sur la dichloronitrobenzine correspondante (Körner). Elle cristallise en aiguilles d'un jaune clair; avec l'éther azoteux, elle engendre la p-dichlorobenzine.

DICHLORO-DINITRANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5Cl^2(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^6H^3Cl^2(AzO^2)^2Az = C^6HCl^2(AzO^2)^2.AzH^2$.

$$(AzH^2 : AzO^4 : Cl : Cl : AzO^4 = 1 : 2(?) : 3 : 4 : 6).$$

L'amide de cette base prend naissance, en même temps que les deux autres

déjà décrites, lorsqu'on traite par l'acide azotique, d'une densité de 1,52, le dichloracétanilide correspondant ; en faisant cristalliser le mélange des corps nitrés, produits dans cette réaction, l'amide reste en dissolution. Traitée par l'acide sulfurique concentré, elle donne la dichloro-dinitraniline sous forme d'aiguilles rouges, fusibles à 127-128° (Beilstein et Kurbatow).

TRICHLORONITRANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{3}Cl^{3}(AzO^{4})Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{3}Cl(AzO^{2})Az = C^{12}HCl^{3}(AzO^{2}).AzH^{2}$.

On obtient l'amide de cette aniline en attaquant par l'acide nitrique le trichloracétanilide correspondant, α-trichloracétanilide, bouillant à 184-185°. Traité par l'acide chlorhydrique concentré, à la température de 106°, il fournit la base en aiguilles jaunes, fusibles à 124° (Beilstein et Kurbatow).

Un isomère de cette base a été décrit par Carl Langer, qui l'a obtenu en faisant réagir le chlore sur la m-nitralinine :

[AzH^{2} : Cl : AzO^{2} : Cl : Cl (?) = 1 : 2 : 3 : 4 : 5] (?).

VII

Bromonitranilines.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{5}Br(AzO^{4})Br$.
Atom. . . $C^{6}H^{3}Br(AzO^{2}).AzH^{2}$.

1° *O-bromo-p-nitraniline*

(AzH^{2} : Br : AzO^{2} = 1 : 2 : 4)

On l'obtient directement en nitrant l'o-bromacétanilide, ou en attaquant l'o-dibromo-nitrobenzine, bouillant à 58°,6, par une solution alcoolique d'ammoniaque, à la température de 190° (Körner). Elle se forme encore dans l'action du brome sur le p-nitrobenzanilide (Hübner).

Elle est en aiguilles jaunes, fusibles à 104°,5. Avec l'éther azoteux, elle engendre le m-nitrobromobenzine.

2° *M-bromo-(α-)-o-nitraniline*

(AzH^{2} : Br : AzO^{4} = 1 : 3 : 6).

Elle s'obtient en aiguilles d'un jaune rougeâtre, fusibles à 150°,4, lorsqu'on

traite à 160°, par une solution alcoolique d'ammoniaque, la m-dibromonitrobenzine, fusible à 61°,6 (Wurster, Körner) ; ou encore dans les mêmes conditions, mais à 180°, la bromo-o-dinitrobenzine, fusible à 56°,4.

L'acide azoteux la ramène à l'état de p-nitrobenzine, tandis que les agents réducteurs la transforment en o-phénylène-diamine. Par un contact prolongé avec l'acide nitrique, elle donne un bromodinitrophénol, qui fond à 81°,4.

3° *P-bromo-o-nitraniline*

(AzH^2 : AzO : Br = 1 : 2 : 4).

Elle se forme :

1° Lorsqu'on nitre le p-bromacétanilide (Hübner et Retschy), et qu'on saponifie l'amide ainsi obtenu ;

2° Lorqu'on attaque la p-dibromobenzine par une solution alcoolique d'ammoniaque, à une température de 200-210° (Meyer, Wurster) ;

3° En chauffant avec de l'ammoniaque la p-chlorabromonitrobenzine, fusible à 68°,6 (Körner).

Elle cristallise en aiguilles jaunes, sublimables, fusibles à 111°,4, volatilisables avec la vapeur d'eau. L'éther azoteux la ramène à l'état de m-bromonitrobenzine. Par réduction, avec élimination du brome, il se forme de l'o-ph nylène-diamine.

BROMODINITRANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Br(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^6H^2Br(AzO^2)^2.AzH^2$.

(α-) *Bromo-m-dinitraline*

(AzH^2 : AzO^4 : AzO^4 : Br = 1 : 2 : 4 : 6).

Obtenue par Körner en bromant la m-dibromaniline.

Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 144°.

L'éther azoteux ne l'altère pas; mais la potasse bouillante la dédouble en ammoniaque et en bromodinitrophénol, bouillant à 118°,2.

Körner a obtenu un isomère indéterminé, en traitant une m-dibromodinitrobenzine par une solution alcoolique d'ammoniaque. Elle cristallise en longues aiguilles plates, d'un jaune clair, fusibles à 178°,4.

Un troisième isomère a été obtenu d'une manière analogue par Austen, en prenant pour point de départ une p-dibromodinitrobenzine. Elle est en houppes, d'un jaune clair, fusibles à 160°.

DIBROMONITRANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Br^2(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6H^2Br^2(AzO^2).AzH^2$.

1° *Dibromonitraniline*

(AzH^2 : Br : Br : AzO^4 = 1 : 2 : 4 : 6)

Körner l'a obtenue en bromant l'o-nitraniline, ou en traitant par l'ammoniaque alcoolique le dibromonitranisol ou la tribromonitrobenzine correspondante. Son amide prend aussi naissance dans la nitration du dibromacétanilide (Remmers).

Elle est en aiguilles d'un jaune orangé, fusibles à 127°,5, que l'éther azoteux convertit en dibromonitrobenzine symétrique.

2° *Dibromonitraniline*

AzH^2 : Br : AzO^4 : Br = 1 : 2 : 4 : 6).

Obtenue par Wurster et Nötling en bromant le p-nitraniline.

Elle se forme encore lorsqu'on traite par l'ammoniaque alcoolique la (v)-tribromonitrobenzine, fusible à 112°, en chauffant le tout à 150° ; ou en attaquant de la même manière le dibromo-p-nitranisol (Körner).

Elle est en longues aiguilles minces, jaunes, fusibles à 202°,5, transformables en m-dibromonitrobenzine symétrique par l'éther azoteux, en remplaçant par le brome le groupement (AzO^4) en tribromobenzine, fusible à 112°.

3° *Dibromonitraniline.*

Une dibromonitraniline, isomérique avec les deux précédentes, a été obtenue par Austen en traitant par l'ammoniaque alcoolique la p-dibromodinitrobenzine, fusible à 159°.

Elle cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 75°, donnant avec l'éther azoteux de la p-dibromonitrobenzine.

TRIBROMONITRANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^3Br^3(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6HBr^3(AzO^2).AzH^2$.

On connaît trois isomères répondant à cette formule :

1° *Tribromo-m-nitraline*

(AzH^2 : Br : AzO^4 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6).

Elle a été isolée par Körner en bromant la m-nitraniline.

Elle cristallise en aiguilles d'un jaune brun, assez solubles dans l'alcool, fusibles à 102°,4, donnant avec l'éther azoteux de la tribromonitrobenzine symétrique.

Le même corps prend vraisemblablement naissance par l'action du brome sur la m-diazoamidonitrobenzine (Griess) :

$$C^{12}H^9(AzO^4)^2Az^3 + 4\,Br^2 = C^{12}H^3Br^3(AzO^4)Az + C^{12}H^4(AzO^4)Az^2.Br^3 + 2HBr.$$

2° (S-) *tribromonitraniline*

(AzH^2 : Br : AzO^4 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6).

Remmers a obtenu une base isomérique avec la précédente en attaquant par l'acide nitrique fumant le (s-) tribromanilide et en saponifiant le produit de la réaction par l'ammoniaque, à une température de 180-200°.

Elle est en larges aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 214-215°. Théoriquement, ce dérivé bromonitré devrait être identique avec la base de Körner.

3° (*V*-) *tribromonitraniline*

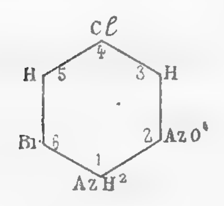
(AzH^2 : Br : Br : Br : AzO^4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6).

Petites aiguilles jaunes, fusibles à 161°,4, obtenues en faisant passer du chlore dans la m-bromonitraniline, fusible à 151°,4. Avec l'acide azoteux, elle donne la (v-)tribromo-(a)nitrobenzine, fusible à 112°.

CHLOROBROMONITRANILINE.

Formules { Equiv. . . $C^{12}H^4ClBr(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6H^2ClBr(AzO^2).AzH^2$.

(AzH^2 : AzO^4 : Cl : Br = 1 : 2 : 4 : 6).



Obtenue par Körner en bromant la chloronitraniline correspondante (p-chloro-o-nitraniline), fusible à 116°,4.

Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 106°,4, transformables par l'éther azoteux en chlorobromonitrobenzine symétrique.

VIII

Iodonitranilines.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5I(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6H^3I(AzO^2).AzH^2$.

O-iodaniline-p-nitrée

($AzH^2 : I : AzO^4 = 1 : 2 : 4$).

Elle a été obtenue par Michael et Norton en traitant une solution de p-nitraniline par le chlorure d'iode.

Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes fusibles à 105°,5, assez solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'acide chlorhydrique, mais sous forme de sel stable. Ce chlorhydrate, décomposable par l'eau, fond à 162-164°.

M-iodaniline-o-nitrée

($AzH^2 : AzO^4 : I = 1 : 3 : 6$).

Elle se forme lorsqu'on fait réagir une solution alcoolique d'ammoniaque, vers 170°, sur la diiodonitrobenzine fusible à 168°,4 (m-diiodinitrobenzine).

Elle cristallise en grandes lames d'un bleu d'acier, qui ne fondent pas encore à la température de 220°. Elle n'est pas attaquée par l'acide azotique (Körner).

P-iodaniline-o-nitrée

($AzH^2 : AzO^4 : I = 1 : 2 : 4$).

On l'obtient en longues aiguilles, d'un jaune orangé, fusibles à 122°, quand on

chauffe avec de l'acide azotique concentré une solution acétique de p-iodacétanilide (Michael et Worton).

DIIODONITRANILINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4I^2(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6H^2I(AzO^2)AzH^2$.

Diiodo-m-nitraniline

($AzH^2 : I : AzO^4 = 1 : 2 : 4 : 5$).

On traite une solution chlorhydrique de m-nitraniline par trois molécules de chlorure d'iode en vapeur; après un long repos, on étend d'eau et on reprend le précipité par l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose de fines aiguilles jaunes de diiodo-m-nitraniline.

Cette base, qui fond à 145°,5, est soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'acide acétique; elle est soluble dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique, mais la combinaison qu'elle forme avec ce dernier est décomposable par l'eau. Le chlorure d'iode, en solution chlorhydrique, n'a pas d'action sur elle.

L'eau mère alcoolique de la diiodo-m-nitraniline, additionnée d'eau, fournit un précipité composé, en partie d'aiguilles jaunes du même produit, en partie de tablettes jaunes, qui seules sont solubles dans l'éther acétique; ces cristaux tabulaires, qui fondent à 85-95°, constituent vraisemblablement un dérivé mono-iodé de la m-nitraniline.

Diiodo-p-nitraniline

($AzH^2 : I : AzO^4 : I = 1 : 2 : 4 : 6$).

Comme dans le cas précédent, lorsqu'on fait réagir le chlorure d'iode en vapeur sur la p-nitraniline, il forme deux dérivés iodés : le premier, qui est soluble dans l'eau bouillante, est l'iodo-p-nitraniline fusible à 105°,5; le second, qui est le résidu jaune, insoluble dans l'eau, cristallise dans un mélange d'alcool et de nitrobenzine, puis dans l'alcool seul, en aiguilles ou en prismes, peu solubles dans l'alcool bouillant, dénués de propriétés basiques.

La diiodo-p-nitraniline est en cristaux d'un jaune clair, à reflets bleus, fusibles à 243-244° (Michael et Norton), peu solubles dans l'alcool bouillant.

Dérivés sulfuriques de l'aniline.

On connaît deux acides isomériques dérivant de l'aniline ou de la benzine. Le premier prend naissance par l'action de l'acide sulfurique sur l'aniline

ou l'oxanilide; le second s'obtient en réduisant l'acide nitrophénylsulfureux (Laurent). On ne décrira ici que le premier, qui est un véritable dérivé de l'aniline.

ACIDE α-AMIDOPHÉNYLSULFUREUX.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^7Az.S^2O^6 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^6H^7Az.SO^3 + H^2O = AzH^2.C^6H^4.SO^3H + H^2O$.

Syn. : *Acide sulfanilique, — acide p-amido-phénylsulfureux.*

Il a été découvert par Gerhardt en 1845, étudié par Schmitt en 1862.

Pour le préparer, Gerhardt conseille de délayer, dans de l'acide sulfurique concentré, le mélange d'oxanilide et de formanilide, qu'on obtient en décomposant par la chaleur l'oxalate d'aniline. On forme ainsi une bouillie épaisse, qu'on chauffe dans un petit ballon, à un feu modéré, tant qu'il se produit une effervescence. En opérant avec soin, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone et le mélange ne noircit pas. Lorsque ce dégagement a cessé, on verse le tout dans une capsule, on l'abandonne à l'air humide jusqu'à ce qu'il se concrète en une masse cristalline. Après avoir lavé les cristaux à l'eau froide, on les dissout dans l'eau bouillante, et, par le refroidissement, ils se déposent à l'état de pureté.

La réaction s'effectue en deux temps : d'abord l'acide sulfurique déplace les éléments de l'acide oxalique ; ensuite, il y a décomposition de ce dernier, avec dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

$$C^{28}H^{12}Az^2O^4 + 2\,S^2H^2O^8 = C^2O^4 + C^2O^2 + 2\,(C^{12}H^7Az.S^2O^6) + H^2O^2.$$

Un autre procédé plus simple, mais moins avantageux, consiste à dissoudre l'aniline dans un excès d'acide sulfurique, à évaporer à siccité et à chauffer le résidu dans une capsule, en agitant constamment, tant qu'il se dégage des vapeurs d'aniline. Cette opération exige quelques précautions, car le sulfate d'aniline ne fondant pas, il peut arriver que les couches inférieures se charbonnent avant que les couches supérieures soient attaquées, surtout si l'on opère sur une quantité un peu notable de produit. Il faut maintenir la chaleur, jusqu'à ce que la masse, jetée dans l'eau, ne se colore plus qu'en rouge par l'acide chromique. Si on chauffe trop, la solution aqueuse prend une teinte rouge, que le charbon ne fait pas disparaître. On fait cristalliser le produit dans l'eau bouillante.

L'acide α-amidophénylsulfureux cristallise en lames rhombiques, brillantes, solubles dans 128 p. d'eau à zéro et dans 112 p. à 15°. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, même à chaud.

Ses cristaux renferment une molécule d'eau, qu'ils perdent en partie à la température ordinaire, complètement vers 110°. A une température plus élevée, il se décompose à la distillation en charbon, en acide sulfureux et en une huile qui se transforme en sulfite d'aniline au contact de l'eau.

Il se précipite à l'état de fines aiguilles, lorsqu'on ajoute un acide minéral à une solution concentrée de l'un de ses sels.

Sa solution aqueuse est colorée en rouge brun par l'acide chromique, sans formation de précipité; or, dans les mêmes conditions, les sels d'aniline donnent un précipité noirâtre, avec un reflet bleuâtre et cuivré, comme une cuve d'indigo.

Le chlore aqueux colore l'acide sulfanilique en cramoisi pâle, et cette teinte passe peu à peu au rouge brun (Gerhardt). Suivant Schmitt, le chlore et l'iode sont sans action sur une solution aqueuse.

Avec le brome en excès et à chaud, il y a formation d'aniline tribromée; mais, en employant seulement deux molécules de brome pour une molécule d'acide, il y a formation d'acide α-amido-phénysulfureux bibromé.

Les alcalis aqueux et bouillants n'altèrent pas l'acide sulfanilique; avec les alcalis secs, il y a dégagement d'aniline et formation d'un sulfate.

A froid, l'acide azotique est sans action; à chaud, il se dégage beaucoup de gaz et il se produit un liquide rouge foncé, qui se concrète peu à peu, sans donner de cristaux.

Dans de l'alcool, tenant en suspension de l'acide sulfanilique, un courant d'acide nitreux détermine la formation d'un composé diazoïque.

Avec un mélange oxydant de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu, on obtient une substance jaune, volatilisable avec la vapeur d'eau, semblable au quinon, mais fondant déjà à 66°; réduite par l'acide sulfureux, cette substance donne naissance à de l'hydroquinon. Quant au corps fusible à 66°, il ne se forme qu'en petite quantité et constitue sans doute le phénoquinon de Wichelhaus; une autre portion de la matière organique est complètement brûlée.

Suivant Ador et Meyer, l'acide sulfanilique paraît appartenir à la parasérie ($AzH^2 : SO^3H = 1 : 4$) :

$$C^6H^7Az.SO^3 = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzH^2 (1) \\ SO^3H (4). \end{array} \right.$$

Ils se fondent sur ce fait que l'acide bromophénylsulfureux correspondant, obtenu en faisant réagir l'acide bromhydrique sur le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique, se transforme en *acide téréphtalique*, par le cyanure de potassium, et en *résorcine* par la potasse en fusion.

L'acide sulfanilique est un corps très acide, qui décompose à froid les carbonates et qui donne avec les bases des sels bien définis, présentant avec l'eau bromée et l'acide chromique les réactions de l'acide lui-même. La plupart d ces sels sont solubles dans l'eau.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^{12}H^6(AzH^4)Az.S^2O^6,$$

s'obtient en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque, et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée.

Il est en belles tables rectangulaires, minces, douées de beaucoup d'éclat, très solubles dans l'eau. A 100°, il ne contient pas d'eau de cristallisation.

Le *sel de soude*,

$$C^{12}H^6NaAz.S^2O^6 + H^2O^2,$$

s'obtient en saturant l'acide à chaud par le carbonate de sodium.

A l'évaporation spontanée, il se dépose en belles tables octogonales qui peuvent atteindre de grandes dimensions. On le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant; ce véhicule l'abandonne par le refroidissement en aiguilles prismatiques, incolores. Il est insoluble dans l'éther; aussi celui-ci précipite-t-il la solution alcoolique.

Le *sel de baryum* est en prismes rectangulaires assez solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{12}H^6CuAz.S^2O^6 + 2\,H^2O^2,$$

s'obtient directement en dissolvant à chaud de l'hydrate de cuivre dans l'acide; la solution concentrée, qui est verte, dépose par le refroidissement de petits prismes raccourcis, d'un vert foncé, presque noirs, bien qu'elle ne soit pas très foncée par elle-même.

Les cristaux sont durs, brillants. Ils perdent leurs deux molécules d'eau de cristallisation à 100° (Gerhardt).

Le *sel d'argent*,

$$C^{12}H^6AgAz.S^2O^6,$$

se prépare, comme le sel de baryum, au moyen du carbonate d'argent.

Il est en paillettes brillantes, facilement réductibles.

Le *sel de thallium* cristallise assez difficilement. Il est déliquescent, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il est bon d'employer, pour l'obtenir cristallisé, un mélange d'eau, d'alcool et d'éther (Kuhlmann fils).

Acide α-amidophénylsulfureux dibromé.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5Br^2Az.S^2O^6$.
Atom. . . $C^6H^2Br^2(AzH^2).SO^3H$.

Le brome attaque à chaud une dissolution aqueuse d'acide sulfanilique, avec formation d'un précipité blanc constituant des aiguilles enchevêtrées d'une aniline tribromée, sans doute la tribromaniline symétrique :

$$C^{12}H^7Az.S^2O^6 + 3\,Br^2 = S^2O^6 + 3\,HBr + C^{12}H^4Br^3Az.$$

Fait-on réagir deux molécules de brome sur une molécule d'acide dissous

dans l'eau chaude, la tribromaniline est accompagnée d'acide dibromosulfanilique :

$$C^{12}H^7Az.S^2O^6 + 2\,Br^2 = 2\,HBr + C^{12}H^5Br^2Az.S^2O^6.$$

On transforme le produit brut de la réaction en sel barytique, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude et qu'on décompose ensuite par une quantité calculée d'acide sulfurique (Schmitt).

Cet acide dibromé cristallise de sa solution aqueuse en grands prismes incolores, qui retiennent trois équivalents d'eau de cristallisation; cette eau s'élimine lentement à la température ordinaire, et rapidement à 110°.

Il supporte sans décomposition une température de 180°; au-dessous de ce point, il se décompose, avec formation de tribromaniline; celle-ci prend encore naissance lorsqu'on le chauffe avec de la potasse ou de la chaux.

Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud, l'alcool froid n'en prenant que très peu.

La solution aqueuse donne des précipités cristallins avec le chlorure de baryum, l'acétate de plomb, l'azotate d'argent.

La solution alcoolique, traitée par l'acide azoteux, fournit un dérivé diazoïque $C^{12}H^2Br^2Az^2.S^2O^6$.

Le *sel de baryum*,

$$C^{12}H^4Br^2BaAz.S^2O^6 + H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles qui perdent leur eau de cristallisation à 110°. Il supporte une température élevée sans se décomposer.

Le *sel de plomb*,

$$C^{12}H^4Br^2PbAz.S^2O^6 + H^2O^2,$$

est en aiguilles hydratées, qui deviennent anhydres à 110°.

Le *sel d'argent*,

$$C^{12}H^4Br^2AgAz.S^2O^6,$$

cristallise en aiguilles légèrement rougeâtres, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de zinc* est en aiguilles incolores, peu solubles.

Acide α-benzamidophénylsulfureux.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots & C^{26}H^{11}Az.S^2O^8. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{13}H^{11}Az.S^2O^4 = C^6H^4\left\{\begin{array}{l}AzH.C^7H^5O \\ SO^3H.\end{array}\right.\end{array}\right.$$

On le prépare en faisant réagir des vapeurs d'anhydride sulfurique sur du benzanilide refroidi; on chauffe ensuite pendant quelque temps au bain-

marie le produit de la réaction, et on sature ensuite par le carbonate de baryum. On purifie le sel barytique par cristallisation. Le rendement est peu satisfaisant.

Un procédé plus avantageux consiste à chauffer un mélange de sulfanilate de potassium et de chlorure de benzoyle; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le résidu contient du benzoylsulfanilate de potassium, qu'on purifie par des lavages à l'éther et par des cristallisations dans l'eau bouillante :

$$C^{12}H^{7}AzS^{2}O^{6} + C^{14}H^{5}ClO^{2} = HCl + C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az\ S^{2}O^{6}).$$

Il cristallise en aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Comme il se dédouble aisément par l'eau en acide benzoïque et en sulfaniline, il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté parfaite.

Le *sel d'argent*,

$$C^{26}H^{10}AgAz.S^{2}O^{8},$$

est en aiguilles brillantes, à peine solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum*,

$$C^{26}H^{10}BaAz.S^{2}O^{3} + H^{2}O^{2},$$

est en lamelles brillantes, à peine solubles dans l'eau froide et fort peu dans l'eau bouillante.

Le *sel de calcium* cristallise en lamelles ou en aiguilles anhydres, peu solubles à froid.

Le *sel de cuivre* est en aiguilles verdâtres, aplaties, anhydres.

Le *sel de magnésium* se présente sous forme de lamelles brillantes, peu solubles à froid.

Le *sel de plomb* a pour formule,

$$C^{26}H^{10}PbAz.S^{2}O^{6} + H^{2}O^{2}.$$

Lamelles peu solubles.

Le *sel de potassium*,

$$C^{26}H^{10}KAzS^{2}O^{6} + 3\,Aq,$$

s'obtient en lamelles brillantes, ou en aiguilles aplaties, peu solubles à froid, très solubles dans l'eau bouillante.

D'après Engelhardt et Latschinoff, le chlorure benzoïque n'agit pas sur les benzoylsulfates et on ne parvient pas à introduire un nouveau groupe aromatique dans leurs molécules.

Dérivés azoïques.

Lorsqu'on fait passer un courant rapide d'acide azoteux dans de l'alcool tenant en suspension de l'acide sulfanilique, celui-ci entre en dissolution, et il se dépose bientôt des aiguilles jaunes, qu'on purifie par des lavages à l'alcool. On admet qu'elles résultent de la substitution de l'azote à trois équivalents d'hydrogène de l'acide sulfanilique :

Acide sulfanilique.	$C^{12}H^7Az.S^2O^6$
Dérivé diazoïque.	$C^{12}H^4(Az)Az.S^2O^6$

Ce dérivé diazoïque se forme donc d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^7Az.S^2O^6 + AzO^4H = 2\,H^2O^2 + C^{12}H^4Az^2.S^2O^6.$$

Schmitt l'appelle *acide diazophénylsulfurique,* mais il ne jouit point de propriétés acides.

L'alcool, qui ne le dissout pas à froid, le décompose à chaud. L'eau chaude, à 60-70°, en prend une petite quantité, qui se dépose par un refroidissement rapide en aiguilles incolores; la solution aqueuse est d'ailleurs très instable, car elle dégage continuellement de l'azote, avec production d'*acide oxyphénylsulfureux* :

$$C^{12}H^4Az^2.S^2O^6 + H^2O^2 = Az^2 + C^{12}H^6.S^2O^8.$$

L'acide sulfhydrique semble le ramener à l'état d'acide sulfanilique :

$$2\,C^{12}H^4Az^2S^2O^6 + 3\,S^2H^2 = 2\,S^3 + Az^2 + 2\,(C^{12}H^7Az.S^2O^6).$$

Il détone à chaud, même avant 100°, par le frottement ou par le choc, ou encore au contact du gaz ammoniac. Il est décomposé, avec dégagement d'azote, par les alcalis aqueux et les hydracides; avec l'acide bromhydrique, par exemple, il y a formation d'acide bromophénylsulfureux.

Bouilli avec de l'alcool à 90°, il dégage de l'azote et de l'aldéhyde, tandis que le résidu contient un mélange d'acides phényl et oxyphénylsulfureux; avec l'alcool absolu, la décomposition n'a lieu que sous pression, et il ne se forme dans ce cas que de l'acide phénylsulfureux et de l'aldéhyde :

$$C^{12}H^4Az^2S^2O^6 + C^4H^4(H^2O^2) = C^{12}H^6.S^2O^6 + C^4H^4O^2 + Az^2.$$

Enfin le sulfite de potassium le transforme en *acide hydro-diamidobenzol-sulfureux,* $C^{12}H^7Az^2.S^2O^6H$.

Le *dérivé diazoïque de l'acide α-amidophénylsulfureux dibromé*.

$$C^{12}H^2Br^2.Az^2.S^2O^6,$$

en atomes,

$$C^6H^2Br^2Az.S^2O^3 = C^6H^2Br^2 \left\{ \begin{matrix} Az : Az \\ SO^3 \end{matrix} \right.$$

se forme en faisant passer un courant d'acide azoteux dans une solution alcoolique d'acide dibromosulfanilique.

Il cristallise en écailles jaunâtres, amères, grasses au toucher. L'alcool le dissout, mais en le transformant en acide dibromophénylsulfureux. Il est soluble dans l'eau tiède; l'eau bouillante le dédouble en azote et en acide oxyphénylsulfureux dibromé (Schmitt).

ACIDE AMIDOPHÉNYLDISULFUREUX.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^7Az.S^4O^{12}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^7Az.S^2O^6 = C^{12}H^3 \left\{ \begin{matrix} AzH^2 \\ (SO^3H)^2. \end{matrix} \right. \end{matrix} \right.$$

Syn. : *Acide disulfanilique.*

Lorsqu'on chauffe l'acide sulfanilique, vers 160-170°, pendant 7 heures environ, avec un grand excès d'acide sulfurique, on obtient un acide disulfoconjugué de l'aniline, l'acide disulfanilique.

Le produit de la réaction, étendu d'eau, est saturé par du carbonate de baryum; après filtration, on obtient à l'évaporation un sel barytique, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

En enlevant la baryte par l'acide sulfurique, on obtient un acide qui cristallise difficilement, et que l'alcool précipite de sa dissolution aqueuse sous forme d'un dépôt grenu.

Le *sel de baryum*, séché à 100°, est une masse cristalline, ayant pour formule,

$$C^{12}H^5Ba^2Az.S^4O^{12}.$$

Le *sel d'argent*,

$$C^{12}H^5Ag^2Az.S^2O^6,$$

cristallise en petites tables solubles dans l'eau, insolubles dans un mélange éthéro-alcoolique (Hofmann et Buckton).

THIANILINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{12}S^2Az^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{12}SAz^2 = S \left\langle \begin{matrix} AzH^2.C^6H^4 \\ AzH^2.C^6H^4. \end{matrix} \right. \end{matrix} \right.$$

Syn. : *Aniline sulfurée.*

Ce corps résulte de la substitution d'une molécule de soufre à deux équivalents d'hydrogène de deux molécules d'aniline :

$$2C^{12}H^7Az + 2S^2 = S^2H^2 + C^{24}H^{12}S^2Az^2.$$

Il se forme directement par l'action du soufre sur l'aniline.

On chauffe, dans un ballon à reflux, l'aniline et le soufre pendant plusieurs jours, tant qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique, Après avoir enlevé l'aniline en excès dans un courant de vapeur d'eau, on épuise le résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, on évapore ensuite à sec la solution au bain-marie.

La poudre amorphe qui reste comme résidu est dissoute dans une grande quantité d'eau, afin de séparer une matière résineuse. Soumise à une précipitation fractionnée par la potasse, la solution fournit d'abord des précipités résineux, colorés; puis, en dernier lieu, un liquide huileux qui se prend en masse.

Il vaut mieux précipiter entièrement la solution chlorhydrique par la potasse, reprendre le précipité par de l'alcool éthéré, ajouter de l'acide sulfurique étendu et purifier le sulfate, qui se dépose, par compression et par des lavages à l'alcool éthéré.

L'opération est plus rapide lorsqu'on ajoute de la litharge au mélange de soufre et d'aniline.

La thianiline est un corps peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, aisément soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles, incolores et satinées; la benzine, en larges aiguilles blanches. Elle est plus soluble dans la solution de ses sels que dans l'eau pure; elle cristallise alors en aiguilles qui rappellent par leur aspect celles de l'acide benzoïque.

Elle est neutre aux réactifs colorés.

Elle fond à 105°; à une température plus élevée, elle dégage de l'aniline, de l'acide sulfurique, et laisse un résidu charbonneux.

C'est un corps très stable, qui n'est attaqué ni par l'acide chlorhydrique ni par la potasse alcoolique; la potasse caustique ne l'attaque même pas à 250°; l'hydrogène naissant est sans action sur elle.

Vers 300°, l'acide chlorhydrique fournit du sulfate d'aniline et une matière résineuse qui contient 34,6 % de soufre. Avec l'acide azotique concentré, elle donne de l'acide picrique et de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique fumant fournit à l'ébullition une solution incolore, qui devient bientôt d'un bleu foncé et qui vire ensuite au violet; une addition d'eau développe une magnifique coloration rouge.

Le chlorure acétique la convertit en *thiacétanilide*,

$$C^4H^2O^2[C^4H^2O^2.C^{24}H^{12}S^2Az^2],$$

corps qui prend encore naissance en faisant bouillir la base avec de l'acide acétique glacial. Cet anilide cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 214°,

peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, dédoublables par l'acide sulfurique.

Chauffée en solution alcoolique avec du sulfure de carbone, la thianiline dégage de l'hydrogène sulfuré et il se dépose un mélange cristallin de deux thiasulfocarbanilides.

La thianiline est une base diacide qui donne des sels cristallisés, colorant le bois de sapin en orangé.

L'eau de chlore colore les solutions salines en brun et précipite ensuite des flocons bruns; avec le chromate de potassium, on obtient des flocons violets, solubles dans l'alcool. Le chlorure ferrique les colore rapidement à chaud en bleu violet; il en est de même avec un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, non en excès.

Le *chlorhydrate neutre*,

$$C^{24}H^{12}Az^2S^2.2HCl + 2H^2O^2,$$

est en aiguilles larges et brillantes, parfois en longs prismes groupés concentriquement. Alors il perd une partie de son eau de cristallisation et devient anhydre à 120°.

Il se dissout facilement dans l'eau, moins aisément dans l'alcool, l'éther et l'acide chlorhydrique. Au-dessus de 200°, il donne un sublimé de chlorhydrate d'aniline, accompagné d'une résine sulfurée.

Le *chlorhydrate basique*,

$$C^{24}H^{12}Az^2S^2.HCl. + 2H^2O^2,$$

qui a été obtenu accidentellement, est en aiguilles larges, peu solubles dans l'eau froide; l'eau bouillante le dédouble en chlorhydrate neutre et en base libre.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{12}Az^2S^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

se précipite en lamelles jaunes lorsqu'on ajoute du chlorure platinique à une solution concentrée de chlorhydrate.

Le *sulfate neutre*,

$$C^{24}H^{12}Az^2S^2.S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles incolores ou en prismes courts, peu solubles dans l'eau fraîche, à peine dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sulfate basique*,

$$(C^{24}H^{12}Az^2S^2)^2.S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

se prépare en neutralisant partiellement par l'ammoniaque une solution aqueuse du sel précédent,

Il est en lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau.

L'*oxalate*,

$$C^{24}H^{12}Az^2S^2.C^4H^2O^8,$$

est en aiguilles anhydres, incolores, peu solubles dans l'eau, même à l'ébullition.

La thianiline offre le premier exemple d'un composé organique formé par sulfuration directe. D'après ce qui précède, elle se comporte comme une diamine, susceptible d'engendrer des sels mono et diacides.

Dans sa préparation, on observe la formation de quantités considérables de produits résineux et sulfurés. Ceux-ci, purifiés par des lavages à l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, fournissent finalement un résidu d'un noir verdâtre, cassant, contenant sensiblement la même quantité de soufre que la thialdine sulfurée, soit 20,8 %. Merz et Weith considèrent ce produit comme résultant de l'action du soufre sur la thialdine :

$$2[C^{24}H^{12}Az^2S^2] + 2S^2 = H^2S^2 + S^2[C^{24}H^{11}Az^2S^2]^2.$$

CHAPITRE III

AMINES DÉRIVÉES DE L'ANILINE

L'aniline étant une base primaire doit se comporter comme les bases primaires de la série grasse, l'éthylamine par exemple. C'est en effet ce que l'expérience confirme : elle peut s'unir à une, deux, trois molécules d'alcool, avec élimination d'eau, pour engendrer des bases secondaires, tertiaires, quaternaires au phénylammonium. Avec l'alcool méthylique, on a successivement :

1° La méthylaniline . . . . $C^2H^2(C^{12}H^7Az) = \left.\begin{matrix} C^{12}H^4 \\ C^2H^2 \end{matrix}\right\} AzH^3.$

2° La diméthylaniline . . . . $(C^2H^2)^2(C^{12}H^4)AzH^3.$

3° Le triméthylphénylammonium (iodure). . . $(C^2H^2)^3C^{12}H^4).AzH^4I.$

Tous ces corps jouissent de propriétés analogues aux dérivés correspondants de la série grasse.

On les obtient directement en faisant réagir sur l'aniline les iodures alcooliques, mais ils prennent également naissance dans la réaction des alcools libres sur les sels d'aniline, notamment le chlorhydrate.

Il y a plus : d'après Hofmann et Martins, lorsqu'on chauffe vers 300° du chlorhydrate d'aniline avec des alcools, l'alcool méthylique par exemple, il se forme non seulement des bases secondaires, tertiaires ou quaternaires, mais encore des bases homologues de l'aniline, plus ou moins méthylées, comme de la diméthyltoluidine, de la diméthylxylidine, de la diméthylcumidine, etc. En chauffant à 220°-230° l'iodure de triméthylphénylammonium, on pourra isoler des produits de la réaction deux diméthyltoluidines, de la méthylxylidine et de la diméthylxylidine; le même corps chauffé à 335°, engendre de la cumidine (Hofmann); semblablement le chlorhydrate de xylidine, chauffé à 250°-300°, donne de la cumidine, etc.

I

MONAMINES SECONDAIRES DÉRIVÉES DE L'ANILINE

Les bases secondaires résultent de l'union d'une molécule d'aniline avec une

molécule alcoolique, moins une molécule d'eau. Dans la théorie atomique, on admet qu'elles dérivent de l'aniline,

$$C^6H^5.AzH^2,$$

par substitution d'un radical alcoolique ou phénolique monoatomique à un atome du groupe AzH^2. Avec l'iodure méthylique, par exemple, on a :

$$C^2H^3I + C^{12}H^7Az = C^2H^2(C^{12}H^7Az)HI;$$

en atomes :

$$CH^3I + C^6H^5.AzH^2 = \underbrace{CH^3.C^6H^5.AzH, HI.}_{\text{Iodhydrate de méthylaniline.}}$$

Les monamines secondaires à radicaux phénoliques ne se forment pas par l'action des bromures ou des chlorures correspondants sur l'aniline. Cependant Merz a réalisé ces combinaisons en introduisant d'abord du potassium dans l'aniline, à la place de l'hydrogène, puis en faisant réagir le bromure de phényle sur l'aniline potassée :

$$C^{12}H^6KAz + C^{12}H^5Br = KBr + Az\begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \\ H. \end{cases}$$

D'autre part, suivant Clemm, en traitant l'aniline par la benzine chlorotrinitrée, on obtient de la trinitrodiphénylamine,

$$Az\begin{cases} C^{12}H^2(AzO^4)^3 \\ C^{12}H^5 \\ H. \end{cases}$$

Mais la méthode générale de préparation des monamines secondaires à radicaux phénoliques consiste à chauffer, au-dessus de 200°, du chlorhydrate d'aniline avec la monamine primaire correspondante. Par exemple, on obtient la diphénylamine avec l'aniline elle-même :

$$C^{12}H^7Az.HCl + C^{12}H^7Az = AzH^4Cl + Az\begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^{12}H^5 \\ H. \end{cases}$$

Ce procédé général, qui s'applique à toutes les bases aromatiques, a été indiqué par Girard, de Laire et Chapoteaut.

Les sels des monamines secondaires sont loin de cristalliser avec autant de facilité que les sels correspondants de l'aniline; suivant Hofmann, les acides chlorhydrique et sulfurique ne donnent pas de composés cristallisables.

Les bases secondaires donnent avec les chlorures acides des dérivés nettement définis, tandis que les bases tertiaires sont dénuées de cette propriété, circonstance qui permet non seulement de différencier, mais encore de séparer ces bases les unes des autres.

MÉTHYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az = (C^2H^2)(C^{12}H^4)AzH^3$.
Atom. , . $C^7H^9Az = C^6H^5.AzH(CH^3)$.

Syn. : *Méthylphénylamine.*

Préparation.

Elle a été obtenue par Hofmann en faisant réagir sur l'aniline l'éther méthyliodhydrique. Elle prend encore naissance lorsqu'on chauffe à 280° le chlorhydrate d'aniline avec l'esprit de bois (Poirier, Chappat).

Dans les laboratoires, on la prépare en ajoutant peu à peu un excès d'iodure ou de bromure de méthyle à de l'aniline : la réaction est vive et le mélange se solidifie par le refroidissement. Il se forme ainsi un iodure ou un bromure, dont on isole la base au moyen de la potasse caustique.

D'après Krämer et Grodzky, avec le chlorure de méthyle on obtient un meilleur rendement qu'avec le bromure ; avec l'iodure, il se forme beaucoup de diméthylaniline. Pour séparer cette dernière en même temps que l'aniline en excès, on peut suivre la marche suivante :

1° On ajoute aux bases libres de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il se dépose du sulfate d'aniline cristallisé ; 2° on sépare la méthyl de la diméthylaniline par l'anhydride acétique, réactif qui n'attaque pas cette dernière, qu'on peut séparer par distillation. Il reste de la monométhylacétanilide, qu'on saponifie à la manière ordinaire (Hofmann).

On peut aussi traiter la solution concentrée des bases par l'azotite de sodium. à une basse température ; il se forme du chlorure de diazobenzol, du chlorhydrate de nitrosodiméthylamine, enfin de la nitrosométhylaniline, qui se précipite à l'état huileux et qu'on enlève au moyen de l'éther ; on ramène la base nitrosée à l'état de méthylaniline par l'étain et l'acide chlorhydrique (Nötling et Byasson).

Industriellement, on introduit dans un autoclave en fonte émaillée, d'une capacité de 300 litres environ, un mélange formé de 100 kilogrammes d'aniline pure, 120 kilogrammes d'acide chlorhydrique, d'une densité de 1,17 et 38 kilogrammes d'alcool méthylique pur ; on chauffe le mélange au bain d'huile, à une température de 190°-200°. Lorsque la méthylation est terminée, on ajoute au produit de la réaction une solution aqueuse ou un lait de chaux, afin de séparer les bases qui viennent nager à la surface ; on les distille ensuite dans un courant de vapeur d'eau. Comme une certaine quantité d'aniline échappe à la réaction, on l'enlève au moyen de l'acide chlorhydrique ; le chlorhydrate d'aniline se dépose, ceux de mono et de diméthylamine restant à l'état liquide. Ainsi préparé, le produit commercial renferme de 50 à 60 % de monométhylaniline, le reste étant constitué par de la diméthylaniline, avec un

peu d'aniline, de toluidine, etc. Il est à noter que le point d'ébullition de la méthylaniline est sensiblement le même que celui de la diméthylaniline, de telle sorte que la séparation des deux bases par distillation fractionnée est impossible. Il faut donc effectuer cette séparation par l'un des procédés indiqués ci-dessus.

Propriétés.

La méthylaniline est un liquide incolore, d'une odeur spéciale, bouillant à 190°-191°; sa densité à 15° est égale à 0,976.

Elle se colore en violet par l'hypochlorite de calcium. Chauffée avec les oxydants, qui convertissent l'aniline commerciale en rosaniline, elle engendre des matières colorantes violettes (Lauth). L'acide nitrique l'oxyde énergiquement, avec production d'une matière colorante jaune.

L'acide iodhydrique concentré, vers 275°, la dédouble en formène, hydrure d'hexyle et ammoniaque (Berthelot).

Elle s'unit directement au cyanogène; avec le chlorure de cyanogène, elle engendre de la méthylamine cyanée.

En solution acétique, elle donne avec le perchlorure de phosphore, le chlorure d'une base ammoniée, le *chlorométhylate d'éthényle-méthyldiphénylamine.*

Elle s'unit facilement aux acides, pour former des sels qui sont moins solubles que ceux de l'éthylaniline. Lorsqu'on les chauffe vers 330°-350°, ils subissent une transformation isomérique, d'où résulte un sel de la *toluidine solide :*

$$(C^2H^2)(C^{12}H^4).AzH^3Cl = (C^{14}H^6)AzH^3,HCl.$$

Le *chlorhydrate de méthylaniline,*

$$(C^2H^2)(C^{12}H^4).AzH^3.HCl,$$

se présente sous forme d'une masse sirupeuse, très soluble, incristallisable. Mélangé avec du sable et chauffé pendant quelque temps à 110°-120°, il se transforme en une belle matière violette (Lauth).

Le *chloroplatinate,*

$$C^{14}H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

se précipite sous forme d'une huile transparente, qui se change rapidement en une masse touffue, cristalline, d'un jaune pâle, très altérable.

Le *méthylsulfate,*

$$C^{14}H^9Az.S^2H(C^2H^3)O^8,$$

cristallise en longues et fines aiguilles, d'un jaune brun (Claesson et Lundwall).

L'*oxalate* cristallise facilement, mais il est peu stable (Hofmann).

Dérivés de la méthylaniline.

Para-bromo-méthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz$.
Atom. . . $C^7H^8BrAz = C^6H^4Br.AzH(CH^3)$.

Ce dérivé a été obtenu par Wurster et Scheibe, en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la bromo-nitroso-méthylaniline.

Elle est sous forme d'un liquide huileux, qui se fige dans un mélange réfrigérant, pour fondre ensuite à 11°; elle bout à 259-260°; chauffée un peu au-dessus de cette température, elle donne naissance à une matière colorante rouge. L'acide azoteux la ramène à l'état de p-bromonitrosométhylaniline.

Nitrosométhylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8(AzO^2)Az$.
Atom. . . $C^7H^8(AzO)Az = C^6H^5.Az(CH^3).AzO$.

On l'obtient en ajoutant une solution neutre et concentrée d'azotite de sodium, dans un mélange formé de 3 parties de méthylaniline dissoute dans 4 parties d'acide chlorhydrique (D = 1,19) et 10 parties d'eau. On ajoute l'azotite par petites portions, en ayant soin d'agiter fortement le mélange après chaque addition. Si la base contient de la diméthylaniline, on arrête l'opération lorsqu'il se produit du nitrosodiméthylaniline, et on épuise le liquide avec de l'éther; on évapore celui-ci et on distille le résidu avec de l'eau (Fischer).

Liquide huileux, d'un jaune clair, à odeur aromatique, que l'hydrogène naissant ramène à l'état de méthylaniline.

P-bromo-nitroso-méthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br(AzO^2)Az$.
Atom. . . $C^7H^7Br(AzO)Az = C^6H^4Br.Az(CH^3)AzO$.

Elle se forme en même temps qu'une base nitrée, lorsqu'on traite 10 grammes de diméthylaniline monobromée, dissoute dans 20 grammes d'acide chlorhydrique étendu de 60 grammes d'eau par l'azotite de sodium. L'acide chlorhydrique la sépare de la base nitrée, la p-nitrodiméthylaniline; on peut aussi traiter par l'éther, qui laisse d'abord cristalliser cette dernière (Wurster et Scheibe).

Elle cristallise en longues aiguilles fusibles à 74°. Elle donne la réaction de Liebermann des corps nitrosés. L'hydrogène naissant la transforme en bromo-méthylaniline.

Dinitrométhylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7(AzO^4)^2Az$.
{ Atom. . . $C^7H^7(AzO^2)^2Az = C^6H^3(AzO^2)^2.(CH^3)AzH$.

Leymann a obtenu un dérivé dinitré en attaquant par le brome à 100° une solution acétique de dinitrodiméthylaniline ; il se sépare sans doute dans cette réaction de l'éther méthylbromhydrique.

Elle est en cristaux jaunes, fusibles à 178°. En présence d'un excès de brome, elle se transforme en dinitraniline bromée, fusible à 153-154° :

$$C^{14}H^7(AzO^4)^2Az + Br^2 = C^2H^2(HBr) + C^{12}H^4Br(AzO^4)^2Az.$$

La dinitrométhylaniline se forme encore lorsqu'on chauffe à 100°, en tubes scellés, une molécule d'α-dinitrochlorobenzine avec deux molécules de méthylamine alcoolique (Leymann).

ÉTHYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az = (C^4H^4)(C^{12}H^4)AzH$.
{ Atom. . . $C^8H^{11}Az = C^6H^5.AzH(C^2H^5)$.

Syn. : *Éthylphénylamine.*

Elle prend naissance :

1° Dans l'action du bromure ou de l'iodure d'éthyle sur l'aniline (Hofmann) ;

2° En chauffant le chlorhydrate d'aniline à une température élevée, avec de l'alcool éthylique ;

3° Lorsqu'on chauffe vers 250° un mélange d'aniline, d'alcool et de sel ammoniaque.

En chauffant doucement l'aniline avec un excès d'éther bromhydrique, le mélange entre en ébullition et il se dépose, par le refroidissement, des cristaux tabulaires de bromhydrate d'éthylaniline :

$$C^{12}H^7Az + C^4H^4(BrH) = C^4H^4(C^{12}H^7Az).HBr.$$

Si on emploie au contraire un excès d'aniline, il se dépose du bromhydrate d'aniline, et le liquide contient de l'éthylaniline libre. Décomposé par la potasse, le bromhydrate fournit la base à l'état de liberté.

On peut la préparer en grand par un procédé analogue à celui qui a été décrit pour la méthylaniline, c'est-à-dire en chauffant vers 250° le chlorhydrate d'aniline avec de l'alcool éthylique.

L'éthylaniline est un liquide incolore, très réfringent, brunissant à l'air; son odeur rappelle celle de l'aniline. Elle bout à 204°, sa densité à 18° est égale à 0,954. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le chlorure de chaux ne la colore pas en violet, mais elle teint le bois de pin en jaune. L'acide chromique l'enflamme. Avec le chlore et le brome, elle donne des produits de substitution.

Traitée en solution acide par l'acide azoteux, elle donne un dérivé nitrosé, d'une part; d'autre part du phénol, de l'éther nitreux, de l'azote et des phénols nitrés (Riche, Griess). En solution alcoolique, il y a formation de diazobenzol et d'alcool (Griess) :

$$C^4H^4(C^{12}H^7Az).AzO^6H + AzO^4H = H^2O^2 + C^4H^6O^2 + C^{12}H^4Az^2.AzO^6H.$$

L'acide chlorhydrique en excès la convertit vers 280° en hydrure d'éthylène, hydrure d'hexylène et ammoniaque.

La dissolution alcoolique, traversée par un courant de cyanogène, laisse déposer des prismes courts de *cyanéthylaniline*, corps analogue à la cyaniline :

$$2C^{16}H^{11}Az + C^4Az^2 = C^{36}H^{22}Az^4.$$

La cyanéthylaniline est soluble dans l'acide sulfurique concentré et le soluté, saturé par l'ammoniaque, l'abandonne sous forme pulvérulente. Son chlorhydrate prend naissance sous forme de magnifiques cristaux, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès à la solution sulfurique de la base; le chloroplatinate est fort soluble.

L'éthylaniline absorbe également le chlorure de cyanogène; le mélange s'échauffe et il se forme au moins deux produits : une huile neutre et le chlorhydrate d'une base volatile huileuse, probablement l'éthylaniline cyanée (Cahours et Cloëz).

Traitée par le sulfure de carbone, l'éthylaniline dégage lentement de l'acide sulfhydrique, sans déposer de cristaux.

Chauffée pendant un temps suffisant, à 100°, avec des iodures ou des bromures alcooliques, elle engendre des monamines tertiaires.

Avec l'oxychlorure de carbone, la réaction est énergique : il se produit un composé liquide et la base passe à l'état de chlorhydrate.

L'éther chloroxycarbonique la convertit en éthylphénylcarbonate d'éthyle, liquide oléagineux, qui ne passe guère à la distillation qu'à 245-250° (H. Schiff).

Sels d'éthylaniline.

En général, ils sont très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool; ils cristallisent facilement; leur stabilité est moins grande que celle des sels d'aniline.

Le *chlorhydrate d'éthylaniline*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl,$$

est une masse radiée qu'on obtient directement en évaporant une solution de la base dans l'acide chlorhydrique.

Le *bromhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HBr,$$

se présente sous forme de grandes tables incolores, très solubles. Chauffé avec précaution, il se sublime en belles aiguilles ; mais si on le porte brusquement à une température élevée, il se dédouble en aniline et en bromure d'éthyle :

$$C^4H^4(C^{12}H^7Az).HBr = C^4H^4(HBr) + C^{12}H^7Az.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

s'obtient en ajoutant du chlorure de platine à une solution concentrée de chlorhydrate d'éthylaniline. Il se précipite sous forme d'une huile jaune, qui ne tarde pas à se prendre en masse cristalline. Dans des solutions étendues, le sel se dépose en magnifiques aiguilles jaunes pouvant atteindre de grandes dimensions.

Le *chloraurate* et le *chloromercurate* sont des huiles jaunes, qui se décomposent avec facilité.

L'*iodhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HI,$$

est en cristaux orthorhombiques, incolores (von Lang).

Le *nitrate* et le *sulfate* n'ont pas été obtenus à l'état solide (Hofmann).

L'*oxalate* se présente sous forme d'une masse radiée.

Dérivés de l'éthylaniline.

P-chloréthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}ClAz = (C^4H^4)(C^{12}H^3Cl)AzH^3.$
Atom. . . $C^8H^{10}ClAz = C^6H^4Cl.AzH(C^2H^5).$

Huile jaune obtenue par Hofmann, en chauffant la p-chloraniline avec l'éther bromhydrique.

Elle possède une odeur d'anis et bout à une température élevée. Le sulfate et l'oxalate sont cristallisables ; le chloroplatinate ne paraît pas susceptible de cristalliser.

Brométhylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}BrAz = (C^4H^4)(C^{12}H^5Br)AzH^3$.
Atom. . . $C^8H^{10}BrAz = C^6H^4Br.AzH(C^2H^5)$.

Obtenue par Hofmann en attaquant à chaud la p-bromaniline par le bromure d'éthyle.

Elle ressemble au dérivé chloré. Son chloroplatinate est sous forme d'une huile visqueuse (Hofmann).

L'*éthylaniline iodée* a été préparée par Kékulé, avec l'aniline iodée et le bromure d'éthyle.

Suivant Hofmann, l'α et la β-nitraniline ne sont pas attaquées par le bromure d'éthyle.

Nitrosoéthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^2)Az$.
Atom. . . $C^6H^5.Az(C^2H^5).AzO$.

Ce dérivé se forme lorsqu'on fait passer un courant d'acide azoteux dans une solution chlorhydrique étendue d'éthylaniline ; il se précipite une huile qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau.

C'est une huile jaunâtre, plus pesante que l'eau, possédant une odeur d'amandes amères. Elle est insoluble dans l'eau et ne peut être portée à l'ébullition sans se décomposer (Griess).

Traitée par l'hydrogène naissant en solution alcoolique, elle se transforme en éthylaniline ; avec la limaille de zinc et l'acide chlorhydrique, il y a formation d'éthylphénylhydrazine.

Nitro-éthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^8H^{10}(AzO^2)Az = C^6H^4(AzO^2).AzH(C^2H^5)$.

On ajoute peu à peu 1 partie d'éthylacétanilide dans 4 parties d'acide azotique d'une densité de 1,52, bien refroidi ; en versant ensuite, au bout de quelque temps, le produit de la réaction dans beaucoup d'eau, il se sépare des lamelles blanches d'un composé

$$C^4H^2O^2[C^4H^4.C^{12}H^6(AzO^4)Az],$$

qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Ce dérivé acétylé est insoluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et la benzine. Il fond à 117°,5. Saponifié par la potasse aqueuse, il fournit l'éthylaniline nitrée sous forme d'une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Elle est en cristaux jaunes, fusibles à 95-95°,5, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine (Weller). Nolting et Collin sont arrivés à des résultats analogues en effectuant la nitration dans 5 parties d'acide sulfurique; on obtient un produit qui fond à 118°, après purification dans l'eau ou dans l'alcool.

Saponifiée par l'acide chlorhydrique, elle fournit la nitro-éthylaniline, qui cristallise en prismes volumineux d'une couleur jaune de soufre, avec des reflets d'un bleu violet, fusibles à 96°. Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle donne naissance à la monoéthylphénylène-diamine (Nolting et Collin).

Chloronitroéthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{9}Cl(AzO^{4})Az$.
Atom. . . $C^{6}H^{3}Cl(AzO^{2}).AzH(C^{2}H^{5})$.

[$AzH.C^{2}H^{5} : AzO^{2} : Cl = 1 : 2 : 5$].

Base chloronitrée obtenue par Laubenheimer, en faisant réagir l'éthylamine sur la chlorodinitrobenzine correspondante (α-dinitro-chlorobenzine), en solution alcoolique.

Elle cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 83-84°, peu solubles dans l'alcool.

HYDROXÉTHYLÈNE-ANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{4}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az)$.
Atom. . . $C^{6}H^{5}.AzH(CH^{2}.CH^{2}.OH)$.

Cette base se forme lorsqu'on fait réagir vers 50° l'oxyde d'éthylène sur l'aniline pendant quelques heures (Demole).

On peut aussi chauffer à 220-250° l'acide hydroxéthylène-p-amidobenzoïque (Ladenburg),

Liquide qui se colore à la lumière et dont les sels cristallisent mal. Il bout à 280°; sa densité à zéro est égale à 1,11.

BUTYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}Az = C^{8}H^{8}(C^{12}H^{7}Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{15}Az = CH^{3}.CH^{2}.CH^{2}.CH^{2}.AzH.C^{6}H^{5}$.

La *butylaniline normale* a été obtenue par Kahn, comme produit secondaire,

dans la préparation synthétique de l'éthyl-propyl-quinoléine, au moyen de l'aldéhyde butylique normal, de l'aniline et de l'acide chlorhydrique (Voy. p. 694).

Le produit brut qui distille à 230-250° est dissous dans l'acide chlorhydrique et additionné de nitrite de sodium. Après douze heures de repos, la nitrosamine s'est déposée sous forme d'un liquide jaune huileux ; on reprend par l'éther, on lave avec une solution étendue de carbonate de sodium, on évapore l'éther et on distille dans la vapeur d'eau.

En additionnant le produit distillé de 5 parties d'acide acétique cristallisable et de poudre de zinc, le liquide se décolore à l'ébullition ; on filtre, on ajoute de l'eau, puis une lessive de soude et on distille dans la vapeur d'eau ; on reprend par l'éther le liquide distillé, on évapore et on fractionne.

La butylaniline est un liquide, qui bout à 255° sous la pression de 720 millimètres ; son odeur, qui n'est pas désagréable, rappelle celle du beurre.

Le *chlorhydrate* est en belles aiguilles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *nitrate*, également soluble, est peu stable, car il se décompose à l'air.

Le *sulfate* cristallise en fines aiguilles solubles dans l'eau.

La *nitrosamine* est un liquide jaune, qui devient noir à l'air.

Le *dérivé acétylé*

$$C^4H^2O^2(C^{20}H^{15}Az),$$

en atomes,

$$C^6H^5.Az(C^2H^3O)(C^4H^9),$$

est un liquide qui bout à 273-275°, sous la pression de 718 millimètres.

ISOBUTYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^8(C^{12}H^7Az)$.
Atom. . . $C^6H^5.AzH(C^4H^9)$.

Syn. : *Butylphénylamine.*

Cette base huileuse a été préparée par Gianetti, en faisant réagir le bromure isobutylique sur l'aniline.

Elle bout à 242° ; sa densité à 15° est égale à 0,9262 ; son odeur rappelle celle du géranium.

Elle est très peu soluble dans l'eau, car elle en exige 12 500 parties à la température ordinaire.

Ses sels cristallisent facilement.

ISOAMYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{17}Az = C^{10}H^{10}(C^{12}H^{7}Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{17}Az = C^{6}H^{5}.AzH(C^{5}H^{11})$.

Syn. : *Amylphénylamine.*

Le bromure d'isoamyle réagit déjà sur l'aniline à la température ordinaire, mais l'action est faible. En chauffant le mélange au bain-marie, l'éther étant en excès, il se forme du bromhydrate d'isoamylaniline, qui reste dissous dans l'excès du bromure; on chasse ce dernier et on décompose le résidu par la potasse.

L'isoamylaniline est un liquide incolore, d'une odeur assez agréable à froid, rappelant celle de la rose, mais qui devient désagréable à chaud. Elle bout à 258°; elle se dissout aisément dans l'éther.

Chauffée avec les bromures alcooliques, vers 100°, elle engendre des monamines tertiaires.

Oxydée à l'ébullition par de l'acide azotique étendu de 2 parties d'eau, elle donne de l'isoamylamine, du nitrophénol, de l'éther nitreux, de l'ammoniaque. Avec l'acide azoteux, elle fournit des produits analogues (Mathiessen).

Chauffée avec 80 parties d'acide iodhydrique saturé à froid, elle est réduite avec formation d'hydrure d'amylène, d'hydrure d'hexylène et d'ammoniaque (Berthelot).

Le chlorure de cyanogène la transforme en *amylcyananiline.*

Elle donne, avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, oxalique, des sels à peine solubles, d'un aspect gras. Chauffés avec de l'eau, ces sels fondent et se rassemblent à la surface sous forme de couches huileuses, qui ne se solidifient plus que très lentement.

Le *chloroplatinate* est une masse jaune huileuse, onctueuse, qui finit par cristalliser peu à peu (Hofmann).

CÉTYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{39}Az = C^{32}H^{32}(C^{12}H^{7}Az)$.
Atom. . . $C^{22}H^{39}Az = C^{6}H^{5}.AzH(C^{16}H^{33})$.

Elle a été préparée par Fridau en chauffant au bain-marie de l'iodure de cétyle avec un excès d'aniline, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de cristaux; on sépare la base du chlorhydrate d'aniline par l'éther; on la transforme en chlorhydrate, qu'on décompose par la potasse, et finalement on la fait cristalliser dans l'alcool.

Elle est en paillettes douées d'un éclat argentin, fusibles à 42°, se concrétant à 28° en une masse mamelonnée. Elle est insoluble dans l'eau, facilement dans

l'acool et dans l'éther. Les solutés ne précipitent pas les solutions métalliques et n'ont aucune action sur les couleurs végétales.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles brillantes.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{44}H^{39}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en flocons cristallins, d'un jaune rougeâtre, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Le *nitrate*, qui cristallise en aiguilles brillantes, donne avec l'alcool une solution qui noircit à l'évaporation.

Le *sulfate* paraît être le plus soluble des sels de cétylaniline. On peut néanmoins le précipiter complètement par l'eau de sa solution alcoolique.

L'*oxalate* est en aiguilles incolores, confuses et feutrées.

D'après ce qui précède, on voit que l'aniline est susceptible de s'unir à tous les alcools de la série éthylique. Elle s'unit également avec les alcools des autres séries, par exemple, avec l'alcool allylique, et aussi avec les phénols.

ALLYLANILINE.

Formules { Equiv. . . $C^{18}H^{11}Az = C^6H^4(C^{12}H^7Az)$.
Atom. . . $C^9H^{11}Az = C^6H^5.AzH(C^3H^5)$.

Syn : *Allylphénylamine.*

Lorsqu'on chauffe, au-dessus de 100°, un mélange d'aniline et d'iodure d'allyle, on obtient une masse cristalline qui résulte de l'union des deux composants :

$$C^6H^4(HI)+C^{12}H^7Az=C^6H^4(C^{12}H^7Az).HI.$$

Ce sel, décomposé par la potasse, fournit la base libre.

L'allylaniline est un liquide incolore, qui rappelle l'aniline par son aspect; elle possède une saveur brûlante, une odeur d'aniline et de géranium. Elle bout vers 209°; sa densité, à 25°, est égale à 0,982.

Elle est peu soluble dans l'eau et donne avec les acides des sels cristallisés, que le chlorure de chaux colore en violet.

Le *chloroplatinate* est sous forme d'un précipité résineux, devenant peu à peu cristallin (H. Schiff).

L'allylaniline est attaquée par les aldéhydes. Avec l'aldéhyde œnanthylique, par exemple, elle engendre l'*œnanthylidène-diallyl-diphényldiamine*.

$$C^{14}H^{12}(C^6H^4)^2(C^{12}H^4)^2Az^2H^6.$$

PHÉNYLANILINE

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{11}Az = (C^{12}H^{4})^{2}.AzH^{3}$.
{ Atom. . . $C^{12}H^{11}Az = C^{6}H^{5}.AzH(C^{6}H^{5})$.

Syn. : *diphénylamine.*

Elle a été obtenue par Hofmann en soumettant à la distillation sèche la triphénylrosaniline (bleu d'aniline). Elle se forme aussi :

1° En petite quantité dans la distillation de la rosaniline, de la leucanine et de la diphénylguanidine.

2° Dans l'action du bromure de phényle sur l'aniline potassée (Merz).

3° Lorsqu'on chauffe l'aniline avec un sel d'aniline, vers 220-250°. (Girard, de Laire et Chapoteaut) :

$$C^{12}H^{7}Az + C^{12}H^{7}Az.HCl = AzH^{4}Cl + C^{12}H^{4}(C^{12}H^{7}Az).$$

Pour la préparer, on utilise cette dernière réaction. On chauffe dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant, 3 molécules d'aniline avec 2 molécules seulement de chlorhydrate parfaitement sec; on maintient la température à 220-250° pendant 36 heures environ. Il se dégage de l'ammoniaque et le résidu renferme en diphénylanine 12 pour 100 environ du poids de l'aniline employée.

Le rendement est plus favorable en opérant en vase clos et en chauffant graduellement pendant 12 heures, de 220 à 250°. Même dans ces conditions on n'obtient guère que 25 pour 100 de produit, sans doute parce qu'il s'établit un équilibre entre la diphénylamine et l'ammoniaque, celle-ci agissant sur celle-là pour régénérer de l'aniline. En ouvrant de temps en temps les appareils pour laisser l'ammoniaque s'échapper, on peut dépasser cette limite de 25 pour 100.

Quoi qu'il en soit, le contenu des tubes est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré chaud, et la solution est versée dans 25 à 30 fois son volume d'eau chaude : le chlorhydrate de diphénylamine se décompose et la base libre vient se réunir à la surface du liquide et ne tarde pas à se solidifier par le refroidissement. On fait dissoudre cette masse solide dans l'éther ou dans la benzine, on filtre pour séparer les matières insolubles, plus ou moins colorées, et on fait cristalliser par évaporation. Les cristaux sont comprimés, puis distillés entre 300 et 310°; on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'éther.

La diphénylamine est en cristaux incolores, fusibles à 54°, bouillant à 310°. Elle possède une saveur aromatique et brûlante, son odeur rappelle celle de la rose. Elle fait éternuer et provoque sur la peau une sensation de brûlure; ses vapeurs excitent la toux. Elle est toxique, mais à un moindre degré que l'aniline.

La densité est égale à 1,159. (Schröder.)

A peine soluble dans l'eau, elle se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, la

benzine, le pétrole, l'aniline. Ses solutés n'ont pas d'action sur la teinture de tournesol. Elle se dissout dans les acides minéraux, même dans l'acide acétique, en formant des sels.

Dirigée en vapeur dans un tube chauffé au rouge, elle se dédouble en carbazol et en hydrogène (Griess) :

$$C^{24}H^{11}Az = H^2 + C^{24}H^9Az.$$

L'acide nitrique l'attaque à l'ébullition avec formation d'un dérivé nitré, qui jouit de la propriété singulière de donner avec les acides chlorhydrique ou sulfurique une coloration d'un bleu extrêmement foncé, réaction qui permet de déceler les moindres traces de la base. A cet effet, on humecte la substance avec de l'acide chlorhydrique concentré et l'on ajoute une goutte d'acide nitrique : immédiatement, même en présence de traces de diphénylamine, il se manifeste une belle coloration bleue. Le chlorure de platine produit également une coloration bleue lorsqu'on l'ajoute à une solution chlorhydrique de la base; il en est de même avec de l'acide sulfurique contenant des traces de produits nitreux, ce qui permet de mettre ces derniers en évidence (Kopp).

En général, les agents oxydants, mais spécialement l'hydrure d'éthyle perchloré, C^4Cl^6, qui perd si aisément deux équivalents de chlore, transforment la diphénylamine en matières colorantes bleues ou violettes; ici encore, comme pour l'aniline, la base pure fournit des dérivés moins beaux que son mélange avec ses homologues supérieurs, comme la dicrésylamine et la phénylcrésylamine (Girard, de Laire).

Lorsqu'on traite un mélange de diphénylamine et de toluidine par du sublimé, on obtient une matière colorante d'un bleu violacé, soluble dans l'alcool, probablement la monophénylrosaniline (Hofmann).

Avec le brome, en solution alcoolique, la diphénylamine fournit un dérivé tétrabromé. Le chlore donne des produits de substitution cristallisés.

Avec l'iodure méthyle, il y a formation de méthyl-diphénylamine; avec le chlorure de benzoyle, on obtient un dérivé benzoylé, etc.

La diphénylamine donne avec les acides des sels peu stables, car des lavages à l'eau suffisent pour les décomposer, la base se séparant en gouttelettes huileuses, qui ne tardent pas à se solidifier.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{11}Az.HCl,$$

se prépare en faisant passer du gaz chlorhydrique sec dans une dissolution alcoolique ou éthérée de diphénylamine. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, concentriques, qui prennent rapidement une teinte bleuâtre au contact de l'air.

Dérivés de la diphénylamine.

Tétrachlorodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{7}Cl^{4}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{7}Cl^{4}Az = (C^{6}H^{3}Cl^{2})^{2}.AzH$.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore sec dans une solution acétique de diphénylamine, il y a élévation de température, dégagement d'acide, avec coloration brune ou verte. Il se sépare bientôt des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant : c'est un dérivé quadrichloré, la tétrachlorodiphénylamine.

Elle cristallise en prismes ou en aiguilles fusibles à 133-134°; elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. (Gnehm.)

Chauffée à 350° avec du chlorure d'iode, elle se transforme en perchlorobenzine. (Ruoff.) L'amalgame de sodium est sans action sur elle, à la température ordinaire; avec une solution alcoolique bouillante, on obtient de la diphénylamine.

Dibromodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{9}Br^{2}Az$.
Atom. . . $(C^{6}H^{4}Br)^{2}.AzH$.

Elle a été obtenue par Lellemann en saponifiant la dibromodiphénylamine benzoylée.

Elle cristallise en prismes brillants, fusibles à 107°.

Tétrabromodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{7}Br^{4}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{7}Br^{4}Az = (C^{6}H^{3}Br^{2})^{2}.AzH$.

En attaquant par le brome une solution alcoolique de diphénylamine, Hofmann a obtenu un précipité jaune, cristallisable dans l'alcool bouillant, la tétrabromodiphénylamine.

D'après Gnehm, elle cristallise en aiguilles ou en prismes incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, même bouillant, très solubles dans la benzine. Elle fond à 182°.

Chauffée à 110° avec du chlorure d'acétyle, elle fournit un dérivé acétylé qui fond à 157-158°.

Hexabromodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^5Br^6Az$.
Atom. . . $(C^6H^2Br^3)^2.AzH$.

Gnehm a obtenu ce dérivé, concurremment avec le précédent, dans la bromuration directe de la diphénylamine en solution acétique.

Elle cristallise dans la benzine en prismes incolores, fusibles à 218°, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool.

Octobromodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^3Br^8Az$.
Atom. . . $(C^6HBr^4)^2.AzH$.

La diphénylamine est d'abord attaquée par le brome, puis on chauffe le produit de la réaction avec du brome contenant un peu d'iode, en vase clos et à une température de 250°. On obtient une masse cristalline, formée de prismes courts, assez volumineux, qu'on purifie par cristallisation dans le chloroforme.

Elle est en cristaux prismatiques, fusibles à 302-303°, très solubles dans la benzine et le chloroforme. (Gessner.)

Décabromodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}HBr^{10}Az$.
Atom. . . $(C^6Br^5)^2AzH$.

On l'obtient comme le corps précédent, mais en chauffant à 350°.

Il cristallise dans le chloroforme en fines aiguilles blanches, infusibles à 310°, peu solubles dans la benzine et le chloroforme, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

NITROSODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{10}(AzO^2)Az$.
Atom. . . $(C^6H^5)^2.Az(AzO)$.

Lorsqu'on fait réagir 15 p. d'acide azoteux, en solution alcoolique, sur une partie de diphénylamine, à une température voisine de zéro, il se produit une coloration brune et un abondant dépôt cristallin. On filtre ce dépôt à la trompe, on le lave à l'alcool froid, on le dissout à chaud dans son poids de benzine, et on ajoute un volume d'alcool : du jour au lendemain, à l'évaporation

spontanée, il se dépose des tables quadrangulaires d'un jaune pâle et d'un éclat adamantin. (Witt.)

Fischer conseille d'ajouter peu à peu 35 parties de nitrite de sodium, en solution aqueuse (contenant 28 % d'acide azoteux), dans 40 p. de diphénylamine dissoute dans 200 p. d'alcool additionné de 5 % d'acide chlorhydrique, d'une densité de 1,19. Après le refroidissement, on ajoute un peu d'eau, qui précipite tout le dérivé nitrosé; on filtre, on lave le précipité à l'alcool et on le fait cristalliser dans la benzine.

En dissolvant 2 p. de diphénylamine dans 4 p. de benzine, et en ajoutant 3 p. d'azotite d'éthyle pur, on obtient également la diphénylnitrosamine en quantité théorique. Avec l'azotite d'éthyle brut, la réaction va plus loin, surtout si la température s'élève : on obtient alors un dérivé qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles aplaties, brillantes, fusibles à 130°, en se décomposant.

La nitrosodiphénylamine cristallise en tablettes quadrangulaires, fusibles à 66°,5. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool chaud, l'acide acétique, la benzine et l'aldéhyde.

L'eau, les acides et les alcalis étendus sont sans action sur elle. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration bleue; il en est de même de l'acide chlorhydrique.

Chauffée avec l'aniline, elle donne de la diphénylamine, de l'amido-azobenzol, du diazoamidobenzol; avec la toluidine à 100°, il y a formation de diazoamidotoluol.

Chauffée avec 1 p. de chlorhydrate d'aniline et 20 p. d'aniline, elle forme des aiguilles plates, d'un rouge rubis, fusibles à 236°, ayant pour formule $C^{72}H^{29}Az^{5}$; l'acide sulfurique concentré les dissout avec une coloration violette très intense. Ce composé prend également naissance lorsqu'on chauffe à 120-125° de la diphénylamine, de l'amidoazobenzol, de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline (Witt). Il est insoluble dans l'alcool.

NITRODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{10}(AzO^{4})Az$.
Atom. . . $C^{6}H^{4}(AzO^{2})(C^{6}H^{5}).AzH$.

Elle a été obtenue par Hofmann en décomposant par une lessive alcoolique de soude la benzoyl-nitrosodiphénylamine.

Witt a obtenu la même substance en attaquant par la potasse alcoolique la nitrosonitrodiphénylamine.

Elle cristallise dans l'alcool en lamelles orangées, fusibles à 132°.

DINITRODIPHÉNYLAMINES.

1° *Nitrosodiphénylamine dissymétrique.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{9}(AzO^{4})^{2}Az$.
{ Atom. . . $C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}.(C^{6}H^{5}).AzH$.

Elle a été obtenue en faisant réagir l'aniline sur la bromodinitrobenzine (Clemm), ou sur la v-chloro-m-dinitrobenzine ($Cl : AzO^{4} : AzO^{4} = 1 : 2 : 6$) (Willgerodt). Hepp paraît avoir obtenu le même composé au moyen de l'aniline et de la trinitrobenzine.

Elle cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 156-157°.

2° *Nitrosodiphénylamine symétrique.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{9}(AzO^{4})^{2}Az$.
{ Atom. . . $[C^{6}H^{4}(AzO^{2})^{2}]^{2}.AzH^{2}$.

On chauffe la nitrosodinitrodiphénylamine avec de la potasse alcoolique, ou mieux avec un mélange à parties égales d'alcool et d'acide chlorhydrique (Nietzki, Witt). Il se forme ainsi un mélange de deux dérivés dinitrés, qu'on sépare en ajoutant un volume d'alcool à leur solution saturée dans l'aniline. Il se dépose une base fusible à 211°,5, tandis que l'autre base, fusible à 214°, est purifiée par cristallisation dans le xylène.

La base fusible à 211°,5 (*o-dinitrodiphénylamine*), cristallise dans le xylène en cristaux d'un rouge cinabre.

La base fusible à 214° (*p-dinitrodiphénylamine*) est sous forme d'aiguilles jaunes, à reflets bleuâtres.

Lellmann paraît avoir obtenu les mêmes dérivés au moyen de la benzoyldiphénylamine dinitrée. Il a obtenu l'une d'elles (*ortho*) en cristaux rouge cinabre, fusibles à 219-220° ; l'autre, en aiguilles jaunes à reflets bleus, fusibles à 216°.

TRINITRODIPHÉNYLAMINES.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{3}Az$.
{ Atom. . . $C^{12}H^{7}(AzO^{2})^{3}.AzH$.

On connaît trois corps isomères répondant à cette formule.

1° *Phényltrinitrophénylamine.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{3}Az$.
Atom. . . $C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{3}(C^{6}H^{5}).AzH$.

($AzO^2 : AzO^2 : AzO^2 : Az = 2 : 4 : 6 : 1$).

Clemm l'a obtenue en faisant réagir l'aniline sur la benzine chlorotrinitrée (chlorure de picryle).

Elle est en prismes rouge écarlate par réflexion, jaunes par transmission; elle est soluble dans le chloroforme, en petites quantités seulement dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Elle se dissout également dans les alcalis caustiques, détone par la chaleur et ne se combine pas aux acides. (Clemm.)

Elle fond à 175°. (Mertens.)

2° *Dinitrophényl-m-nitraniline.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{3}Az$.
Atom. . . $C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}.(C^{6}H^{4}.AzO^{2}).AzH$.

($AzO^2 : AzO^2 : AzO^2 : AzH = 2 : 4 : 3 : 1$).

Elle prend naissance par l'action de la m-nitraniline sur la bromodinitrobenzine fusible à 72° ($Br : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4$), à une température de 100° (Austen); on peut substituer à cette dernière la chlorodinitrobenzine correspondante, en opérant à 200°, en présence de la magnésie. (Willgerodt.)

Elle cristallise en aiguilles courtes, jaunes, fusibles à 189° (A.), à 193-194° (W.); elle est très peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique.

3° *Dinitrophényl-p-nitraniline.*

$[C^{6}H^{4}.AzO^{2}_{(4)}.AzH_{(1)}.C^{6}H^{3}.AzO^{2}_{(2)}.AzO^{2}_{(4)}]$.

Corps obtenu, comme le précédent par Austen, en prenant pour point de départ la p-nitraniline.

Poudre jaune, fusible à 181°, très soluble dans l'acide acétique.

TÉTRANITRODIPHÉNYLAMINES.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{7}(AzO^{4})^{4}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{6}(AzO^{4})^{2}.AzH$.

1° *Picryl-m-nitraniline dissymétrique.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{7}(AzO^{4})^{4}Az$.
Atom. . . $C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{3}.(C^{6}H^{4}.AzO^{2}).AzH$.

Obtenue par Austen en faisant réagir le chlorotrinitrobenzine sur la m-nitraniline.

Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles orangées, fusibles à 205°; elle est insoluble dans l'éther, fort peu soluble dans l'alcool absolu bouillant.

2° *Picryl-p-nitraniline dissymétrique.*

$(C^{6}H^{4}.AzO^{2}_{(4)}.AzH_{(1)}.C^{6}H^{2}.AzO^{2}_{(2)}.AzO^{2}_{(3)}.AzO^{2}_{(4)})$.

Se prépare comme la précédente, avec la p-nitraniline, dissoute dans l'alcool absolu et à la température de l'ébullition.

Elle est en forme de cristaux fusibles à 216°.

3° *Tétranitrodiphénylamine symétrique* (?).

Un isomère tétranitré a été préparé par Gnehm et Wyss en traitant avec précaution par 4 à 5 p. d'acide azotique une solution chaude de nitrosodiphénylamine (1 p.) dans 10 p. d'acide acétique cristallisable.

Elle est en aiguilles ou en prismes jaunes, fusibles à 192°, se dissolvant dans une lessive chaude de soude avec une coloration écarlate. L'hydrogène naissant la réduit et la transforme en *tétramidodiphénylamine.*

HEXANITRODIPHÉNYLAMINES.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{5}(AzO^{4})^{6}Az$.
Atom. . . $[C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{3}].AzH$.

1° *M-dipicrylamine.*

Elle a été obtenue par Austen en nitrant la tétranitrodiphénylamine, fusible à 205°, par un mélange d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique.

Elle est en petits cristaux fusibles à 261°, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, solubles dans l'acide acétique bouillant; cette dernière solution, additionnée d'eau, régénère la picryl-m-nitraniline.

2° *Dipicrylamine.*

Elle se prépare en attaquant à froid la picryl-p-nitraniline par le mélange nitro-sulfurique (Austen) ; on l'obtient encore en chauffant la diphénylamine ou la méthyldiphénylamine avec de l'acide azotique (Gnehm).

Mertens conseille de dissoudre la diphénylamine dans l'acide sulfurique et d'ajouter au soluté de l'acide azotique bouillant.

Elle cristallise en prismes d'un jaune clair, fondant à 238°, mais en se décomposant, peu solubles dans l'eau et dans l'éther.

Elle se comporte comme un acide, et ses sels sont employés comme matières colorantes. Elle se combine aussi avec deux molécules de naphtaline (Mertens).

Le *dérivé ammoniacal*,

$$C^{24}H^{5}(AzO^{4})^{6}Az,AzH^{3},$$

cristallise en aiguilles d'un rouge brun (*Aurantiane*).

Le *sel de baryum*,

$$C^{24}H^{4}Br(AzO^{4})^{6}Az,$$

est en cristaux rouges, rhomboédriques, solubles dans l'alcool.

CHLORONITRODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{9}Cl(AzO^{4})Az.$
Atom. . . $C^{6}H^{3}(AzO^{2})Cl.AzH(C^{6}H^{5}).$

Elle a été obtenue par Laubenheimer en faisant réagir 3 molécules d'aniline sur la chlorodinitrobenzine fusible à 38°,8 (m-chloro-o-dinitrobenzine, $Cl:AzO^{4}:AzO^{4}=1:3:4$). Il se forme en même temps de l'amidobenzol, qu'on enlève avec l'acide chlorhydrique étendu.

Elle est en longues aiguilles rouges, fusibles à 108°,5, insolubles dans les acides, peu solubles à froid dans l'alcool.

BROMODINITROPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{8}Br(AzO^{4})^{2}Az.$
Atom. . . $C^{12}H^{8}Br^{2}(AzO^{2})^{2}Az.$

1° *Phénylbromodinitrophénylamine.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8Br((AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^6H^2Br(AzO^2)^2.C^6H^5AzH$.

Obtenue par Austen en chauffant avec l'aniline la dibromonitrobenzine fusible à 99-100° (p-dibromo-β-dinitrobenzine).

Elle cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles capillaires, d'un rouge orange, fusibles à 120°.

2° *Dinitrophénylbromaniline.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8Br(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^6H^3(AzO^2)^2(C^6H^4Br).AzH$.

Elle résulte de la réaction de la dibromodiphénylurée, à 160-170°, sur la bromodinitrobenzine α ($Br:AzO^4:AzO^4 = 1:2:4$) (Willgerodt).

Elle cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles jaunes, fusibles à 152-153°, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud, insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

BROMOTRINITRODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^7Br(AzO^4)^3Az$.
Atom. . . $C^6H^2Br(AzO^2)^2.C^6H^4(AzO^2).AzH$.

Elle se présente sous forme d'écailles d'un jaune foncé, assez solubles à chaud dans l'acide acétique, moins solubles dans l'alcool, fusibles à 157°,5. On l'obtient en attaquant par l'acide azotique fumant la phénylbromodinitrophénylamine. (Austen.)

DIBROMOTÉTRANITRODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^5Br^2(AzO^4)^4Az$.
Atom. . . $[C^6H^2Br(AzO^2)^2]^2AzH$.

Lamelles jaunes, fusibles à 235-242°, qui prennent naissance lorsqu'on chauffe avec de l'acide azotique la méthyltribromodiphénylamine. (Gnehm.)

Elle se dissout facilement dans les alcalis, même dans l'ammoniaque, très peu soluble dans l'alcool bouillant,

TRIBROMODINITRODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^6Br^3(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^{12}H^5Br^3(AzO^2)^2.AzH$.

On le prépare en faisant réagir 2 ou 3 parties d'acide azotique sur une solution acétique bouillant de tétrabromodiphénylamine fusible à 182°. (Gnehm et Wyss.)

Elle est en lamelles ou en prismes jaunes, fusibles à 209-210°, solubles dans l'éther, la benzine, l'éther, le chloroforme et la ligroïne.

NITROSONITRODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^9(AzO^2)(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^{12}H^9(AzO^2).Az(AzO)$.

Ce dérivé a été préparé par Witt en faisant réagir à chaud sur la dyphénylamine un mélange d'acide azotique, de nitrite d'amyle et d'alcool, jusqu'à formation de cristaux. On emploie 20 grammes de diphénylamine, 15 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1424, 35 grammes de nitrite d'amyle et 100 centimètres cubes d'alcool ; on refroidit rapidement, on filtre et l'on fait cristalliser le produit dans le chloroforme, après un lavage à l'alcool froid.

Elle est en cristaux fusibles à 133°,5, solubles dans le chloroforme. Elle donne avec le brome deux dérivés cristallins, dont l'un fond à 208°,5 et l'autre à 214-215°. Elle se transforme par l'aniline ou la potasse alcoolique en nitrodiphénylamine, fusible à 132°.

NITROSODINITRODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8(AzO^2)(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^{12}H^8(AzO^2)^2.Az(AzO)$.

Elle a été obtenue par Witt et Nietzki en attaquant une solution acétique de diphénylamine par un mélange d'acide azotique et d'azotite.

Ce corps, très peu soluble dans le chloroforme, est à peine soluble dans la plupart des dissolvants. C'est sans doute un mélange, car l'aniline ou la potasse alcoolique le transforme en deux dinitrodiphénylamines isomériques.

NITROSOCHLORONITRODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8Cl(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^6H^3Cl(AzO^2).C^6H^5.Az(AzO)$.

Dérivé obtenu par Laubeinheimer, en ajoutant, jusqu'à dissolution, du nitrite

de potassium dans de la chloronitro-diphénylamine délayée avec de l'acide acétique cristallisable.

Lamelles jaunes à 6 pans, fusibles à 110°,5, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, très solubles dans la benzine.

Parmi les dérivés de la diphénylamine viennent se ranger encore l'amidodiphénylamine et la diamidodiphénylamine, corps qui seront décrits à la p-phényline-diamine.

Oxy-diphénylamines.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{11}AzO^2$.
{ Atom. . . $C^6H^5.AzH.C^6H^4(OH)$.

Lorsqu'on fait réagir l'aniline sur la résorcine ou l'hydroquinon, en présence du chlorure de calcium ou de zinc, une ou deux molécules de la base entrent en réaction : dans le premier cas, on obtient un oxydiphénylamine ; dans le second, une diphénylphénylène diamine. (Calm.)

MÉTA-OXY-DIPHÉNYLAMINE.

On chauffe pendant 8 heures, à 260-280°, une molécule de résorcine avec deux molécules de chlorure de calcium et 4 molécules d'aniline. On reprend la masse par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ; on filtre, on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler, puis une dissolution saturée d'acétate de sodium. Par le refroidissement, la base se précipite à l'état impur.

Pour le purifier, on le dissout dans l'alcool, on ajoute de l'ammoniaque, de l'eau chaude et du chlorure de baryum ; il se forme un sel barytique, dont on filtre la solution bouillante dans de l'acide acétique en léger excès : par le refroidissement, la base se dépose à l'état de pureté. Le rendement est de 88 %.

Elle cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 81-82° ; elle distille vers 340°.

Elle jouit de propriétés basiques et acides.

Les sels qu'elle forme avec les acides sont peu stables, décomposables par l'eau.

Les sels alcalins cristallisent en belles aiguilles, lorsqu'on dissout la base dans les lessives alcalines.

Le *sel de baryum*,

$$C^{24}H^{10}BaAzO^2 + 5Aq,$$

cristallise en belles lamelles jaunâtres, que l'acide acétique dédouble en acétate de baryum et m-oxy-diphénylamine. Il se décompose vers 135°, en dégageant une odeur de carbylamine.

PARA-OXY-DIPHÉNYLAMINE.

On le prépare, comme son isomère, en chauffant, pendant 16 heures, à 290-300°, 10 parties d'hydroquinon avec 36 parties d'aniline et du chlorure de zinc ; avec le chlorure de calcium, il suffit de chauffer à 250-260° pendant 8 à 10 heures. On distille dans la vapeur d'eau surchauffée le produit de la réaction ; il passe d'abord de l'aniline qu'on sépare, puis une masse jaunâtre, qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique. On sature en partie l'acide par le carbonate de soude et l'on précipite par l'acétate de sodium. Le corps obtenu est redissous dans la benzine et purifié par précipitation fractionnée dans la ligroïne (Calm).

Calm et Philip ont modifié ce procédé ainsi qu'il suit :

Le mélange d'aniline, d'hydroquinon et de chlorure de calcium étant chauffé à 250-260° pendant 10 heures, on traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique et l'on précipite la liqueur filtrée par l'acétate de sodium ; en distillant le produit dans un courant d'hydrogène, la base passe vers 340° ; on la purifie par cristallisation dans la benzine.

Elle cristallise en lamelles fusibles à 70°, distillant sans décomposition à 330° ; la poudre de zinc la ramène à l'état de diphénylamine.

Les sels alcalins sont plus solubles et cristallisent moins facilement que ceux de l'isomère *méta*. Ils sont précipités par les dissolutions des métaux lourds.

Le *bromhydrate*,

$$C^{24}H^{11}AzO^2.HBr.$$

se précipite sous forme d'aiguilles colorées au rouge faible lorsqu'on fait passer un courant de gaz bromhydrique dans une solution benzoïque de la base, refroidie à zéro.

Sel peu stable, qui se décompose à l'air humide.

Nitroso-p-oxy-diphénylamine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{10}(AzO^2)AzO^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{10}(AzO)AzO = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Az \begin{matrix} \diagup AzO \\ \diagdown C^6H^5. \end{matrix} \end{matrix} \end{cases}$$

Se prépare en ajoutant dans une solution chlorhydrique de la base, refroidie vers zéro, une solution aqueuse au $\frac{1}{200}$ d'azotite de sodium.

Il se dépose bientôt des lamelles cristallines jaunâtres, solubles dans l'alcool, la benzine, l'acétone, fondant vers 95°, en se décomposant partiellement. Ce dérivé nitrosé se dissout dans l'acide sulfurique concentré, qu'il colore en bleu violet par l'addition de phénol. (C. et N.)

Diméthyl-p-oxy-diphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^{24}H^{11}AzO^2)$.
Atom. . . $C^6H^4 \begin{cases} O.CH^3 \\ Az \begin{cases} CH^3 \\ C^6H^5. \end{cases} \end{cases}$

On chauffe pendant 3 heures, à 120°, un mélange formé de 1 molécule de p-oxy-diphénylamine, 2 molécules d'iodure de méthyle et 2 molécules de potasse avec un peu d'alcool méthylique. La masse est d'abord traitée par une lessive étendue de soude, ensuite épuisée par l'éther, qui abandonne la base à l'évaporation; on la purifie par distillation dans un courant d'hydrogène.

Liquide huileux, bouillant à 313°, possédant une odeur agréable, qui rappelle à la fois le géranium et la violette. Il se colore rapidement en brun à l'air.

La *diéthyl-p-oxy-diphénylamine*, qui se prépare comme la précédente, avec de l'iodure d'éthyle, est un liquide huileux, qui distille à 318-320°.

L'*isobutyl-p-oxy-diphénylamine*, en atome,

$$C^6H^4 \begin{cases} OC^4H^9 \\ Az \begin{cases} H \\ C^6H^5, \end{cases} \end{cases}$$

s'obtient en chauffant à 40°, pendant 6 heures, une molécule de p-oxy-diphénylamine, 2 molécules d'iodure d'isobutyle et 2 molécules de potasse, le tout additionné d'un peu d'alcool isobutylique.

Elle cristallise en lamelles fusible à 68°.

Formyl-p-oxy-diphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}AzO^4$.
Atom. . . $C^{13}H^{11}AzO^2 = C^{12}H^{10}AzO.COH$.

On chauffe pendant 2 ou 3 heures, au réfrigérant ascendant, la p-oxy-diphénylamine avec un excès d'acide formique et une petite quantité de formiate de sodium. En neutralisant ensuite exactement par la soude étendue, la base se précipite; on la recueille sur un filtre, on la sèche et on la purifie par plusieurs cristallisations, dans la benzine ou dans l'alcool.

Aiguilles blanches, fusibles à 178°, solubles dans l'éther et la benzine, très solubles dans l'alcool bouillant.

Diacétyl-p-oxy-diphénylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^2O^2)^2.C^{24}H^{11}AzO^2$.
Atom. . . $C^6H^4 \langle {}^{O.COCH^3}_{Az \langle {}^{COCH^3}_{C^6H^5}}$.

Obtenu en chauffant pendant 2 heures à 130-140° la base avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

Cristaux prismatiques, fusibles à 120°.

Le *dérivé dibenzoylé* est en petits prismes jaunâtres, fusibles à 185°.

La *dinitro-dibenzoyl-p-oxy-diphénylamine* s'obtient en ajoutant dans une dissolution acétique du corps précédent de l'acide nitrique fumant, additionné d'acide acétique, on chauffe ensuite à 45-50°, jusqu'à l'apparition de vapeurs rutilantes. Le dérivé dinitré se sépare en flocons bruns par une affusion d'eau; on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique glacial.

Poudre cristalline, jaunâtre, fusible à 194-195°. (C. et P.)

BENZYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az = (C^{14}H^6)(C^{12}H^6)AzH^3$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az = C^6H^5.AzH(C^7H^7)$.

Lorsqu'on mêle le toluène chloré, bouillant à 176°, avec l'aniline, le mélange s'échauffe et laisse déposer des cristaux blancs :

$$C^{14}H^7Cl + 2C^{12}H^7Az = C^{12}H^7Az.ClH + C^{26}H^{13}Az.$$

On achève la réduction en chauffant pendant 24 heures le mélange à 160°; après le refroidissement, on enlève par l'eau le chlorhydrate d'aniline, et il reste un liquide huileux qu'on transforme en chlorhydrate cristallisé ; on décompose ce sel par la soude et on recueille à la distillation fractionnée ce qui passe entre 200 et 220°, sous une pression de 45 millimètres. A basse température le produit se prend en une masse cristalline, qu'on purifie par expression et par cristallisation dans l'alcool bouillant. (Fleischer.)

On obtient le même corps en réduisant par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique ou par l'amalgame de sodium le benzothianilide. (Bernsthsen et Trompetter.)

La benzylaniline cristallise en prismes à 4 pans incolores, fusibles à 32°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther ; elle bout au-dessus de 310°.

Elle s'unit aux acides pour former des sels, qui se décomposent en partie au contact de l'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{15}Az.HCl,$$

est en cristaux incolores (Fleischer), fusibles à 197°.

Le *chloroplatinate* est soluble et cristallise en lames jaunes, concentriques (B et T), assez solubles dans l'eau, fusibles à 155°.

L'*oxalate*,

$$(C^{26}H^{15}Az)^2.C^4H^2O^8.$$

cristallise en lamelles blanches (F.).

XYLYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az = (C^8H^9)(C^6H^5).AzH$.

Elle se prépare, comme la diphénylamine, en chauffant un mélange de xylidine et de chlorhydrate d'aniline, à la température de 280°.

Elle est en cristaux radiés, fusibles à 52°, bouillant à 278-282°, sous une pression de 0m,485, à 175° seulement, sous la pression de 0m,015.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et les huiles légères de pétrole.

Le *chlorhydrate de xylylaniline*,

$$C^{28}H^{15}Az.HCl,$$

se prépare en faisant passer du gaz chlorhydrique sec dans la base, en solution benzinique.

Ce sel est peu stable, car l'eau détermine son dédoublement.

VINYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^9Az$ (?).
Atom. . . $C^8H^9Az = (C^2H^3)(C^6H^5).AzH$ (?).

En chauffant à 200° du chlorure d'éthylène avec de l'aniline, Natanson a obtenu une base à laquelle il attribue la formule ci-dessus.

Hofmann a émis l'opinion que cette base n'est autre chose que la *diéthylène-diphényldiamine*, en atomes :

$$(C^2H^4)^2(C^6H^5)^2Az^2.$$

Thiodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^9S^2Az$.
Atom. . . $C^{12}H^9SAz = C^6H^4 \langle {AzH \atop S} \rangle C^6H^4$.

Ce dérivé est important, car il est le pivot des corps qui appartiennent au groupe du *bleu de méthylène*.

On l'obtient par l'action du soufre sur la diphénylamine, ou en traitant cette dernière par diverses substances pouvant aisément céder du soufre, comme le chlorure de soufre :

$$C^{24}H^{11}Az + 2S^2 = H^2S^2 + C^{24}H^9S^2Az.$$

Il y a, en outre, formation de sulfhydrate de phényle.

Avec l'acéto-diphénylamine, on obtient, non le dérivé acétylé correspondant, mais la thiodiphénylamine.

La thiodiphénylamine est sous forme de lamelles assez solubles dans l'alcool chaud, l'acide acétique et la benzine, peu solubles dans la ligroïne. Elle bout à 268-292°.

Comme elle se transforme en phénylamidine, lorsqu'on la chauffe avec l'acide benzoïque et le chlorure de zinc, à la manière de la diphénylamine, Bernthsen admet que les groupes atomiques AzH et S sont dans la position *ortho*, comme l'indiquent les *schéma* suivants :

$$C^6H^4 \langle {AzH \atop S} \rangle C^6H^4$$

Thiodiphénylamine.

$$C^6H^4 \langle {Az \atop | \atop C} \rangle C^6H^4, \quad C - C^6H^5$$

Phénylamidine.

Lorsqu'on nitre la thiodiphénylamine, on obtient un mélange de deux corps isomères, α et β, constitués par des oxysulfures de thiodiphénylamine dinitrée. Ces corps, réduits par le chlorure stanneux, se transforment en dérivés amidés incolores; ceux-ci, à leur tour, oxydés par le chlorure ferrique, fournissent des matières colorantes de la série du violet de Lauth, obtenues en traitant la p-phénylène-diamine par l'hydrogène sulfuré et le perchlorure de fer.

Lorsqu'on ajoute peu à peu 1 partie de thiodiphénylamine dans 20 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,44, maintenu au voisinage de zéro, il y a dissolution; puis il se dépose des cristaux jaunes, représentant l'*oxysulfure* de l'α *dinitrodiphénylamine*, $C^{24}H^7(AzO^4)^2AzS^2O^2$, en atomes.

$$AzH \langle {C^6H^3 - AzO^2 \atop C^6H^3 - AzO^2} \rangle SO$$

L'eau mère renferme l'isomère plus soluble β.

Le dérivé α est purifié à l'acide azotique étendu, à l'eau, puis à l'alcool, qui n'enlèvent que les impuretés ; il se dépose dans l'aniline bouillante en lamelles ou en prismes rouge-jaunâtre.

Le corps β, qu'on obtient en précipitant les eaux-mères par l'eau, se présente, après lavage, sous forme d'une poudre cristalline d'un beau jaune clair.

Nitre-t-on la thiodiphénylamine avec l'acide azotique fumant ($D=1,5$) étendu de 2 fois son poids d'acide acétique, il se forme en outre un dérivé mononitré,

$$C^{24}H^8(AzO^4)AzS^2,$$

qui conduit à l'*amido-thiodiphénylamine*, $C^{24}H^8(AzH^2)AzS^2$, en atomes,

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ S \end{matrix} \right\rangle C^6H^3(AzH^2),$$

et à la matière colorante qui en dérive, l'*imidothiodiphénylimide*.

Benzoylthiodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^4O^2(C^{24}H^9AzS^2)$.
Atom. . . $C^6H^5.CO\ Az \left\langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix} \right\rangle S$.

On chauffe à 100°, en vase clos, la thiodiphénylamine avec du chlorure de benzoyle et de la ligroïne; on purifie le produit de la réaction dans l'alcool, en présence du noir animal.

Elle cristallise en lamelles soyeuses, légèrement jaunâtres, fusibles à 170°,5.

L'acide azotique fumant la nitre aisément. Par réduction au moyen du chlorure stanneux et oxydation successive par le perchlorure de fer, on obtient le violet Lauth, le groupe benzoyle étant éliminé. (Fränkel.)

THIONINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^9Az^3S^2 = C^{24}H^5(AzH^2)^2S^2Az$.
Atom. . . $C^{12}H^9Az^3S = AzH^2.C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} Az \\ S \end{matrix} \right\rangle C^6H^3.AzH$.

Syn. : *Violet de Lauth.*

Lorsqu'on chauffe au bain-marie le dérivé α-dinitré, jusqu'à décoloration, avec de l'étain, de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'étain, la réduction est complète et il y a formation d'un composé qui représente la leucobase du violet de Lauth :

$$C^{24}H^7(AzO^4)^2Az.S^2O^2 + 7H^2 = 5H^2O^2 + C^{24}H^7(AzH^2)^2AzS^2.$$

Si l'on étend d'eau et si l'on oxyde par le chlorure ferrique, après avoir éliminé l'étain, la matière colorante se forme immédiatement et se précipite en flocons d'un violet bleu ; on filtre, on lave à l'eau salée et l'on décompose le sel double par la soude : la base de la matière colorante, qui est insoluble dans l'eau, est mise en liberté. C'est le violet de Lauth.

La thionine cristallise dans l'alcool en tables d'un vert brillant.

Outre son mode ordinaire de préparation, elle se forme encore dans l'action du soufre sur l'acétodiphénylamine.

Elle se dissout en violet dans l'acide chlorhydrique étendu ; par l'addition de l'acide chlorhydrique, la couleur vire au bleu. L'acide sulfurique donne une liqueur verte, que l'eau fait virer successivement au bleu et au violet.

La dissolution alcoolique de thionine est d'un bleu violet ; elle possède une fluorescence rouge-brun ; à chaud, la couleur devient ponceau, en passant par le violet-rouge.

Les réducteurs transforment le violet en une substance incolore, qui cristallise dans l'alcool étendu et bouillant en aiguilles jaunâtres ou en lamelles.

Le *chlorhydrate* (violet de Lauth) est en aiguilles vertes brillantes, peu solubles dans l'eau.

En représentant la thionine par T,

le chlorhydrate a pour formule, $T.HCl + 2H^2O^2$;
le sulfate, $T^2.S^2H^2O^8 + H^2O^2$;
l'azotate, $T.AzO^6H + 2H^2O^2$;
l'oxalate, $T.C^4H^2O^8 + 2H^2O^2$;
les *chlorozincate* et *chloromercurate*, $T.HCl.Zn^2Cl^2 + Aq$ et $T.HCl.Hg^2Cl^2$.

Le produit incolore,

$$C^{24}H^9Az^3S + H^2,$$

qu'on obtient en hydrogénant la thionine est *une leucothionine*, ainsi que cela résulte de la quantité de chlorure stanneux nécessaire pour la décoloration.

Isothionine.

L'oxysulfure de β-dinitro-diphénylamine fournit aussi par réduction et oxydation successives une matière colorante violette.

Le *violet*-β est beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère α. En outre, il renferme deux équivalents d'acide chlorhydrique, ce qui indique une base diacide.

Sa nuance tire sur le rouge ; par l'addition d'acide chlorhydrique, la couleur ne change pas dans les solutés neutres, qui sont d'un rouge-orange ; avec l'acide sulfurique, la nuance est violette.

Thionol.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{7}AzS^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{12}H^{7}AzSO^{2}$.

Syn. : *Dioxythiodiphénylimide.*

On chauffe à 150-160° 50 p. de thiodiphénylamine avec 1000 p. d'acide sulfurique et 200 p. d'eau :

$$C^{24}H^{9}AzS^{2} + 3S^{2}H^{2}O^{8} = 3S^{2}O^{4} + 4H^{2}O^{2} + C^{24}H^{7}AzS^{2}O^{4}.$$

Ce corps est insoluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante, la benzine et le chloroforme, davantage dans l'acide acétique. Il se dissout avec une couleur rouge dans les acides chlorhydrique et sulfurique, avec une couleur violette et une fluorescence d'un brun-rouge, dans les sels alcalins, y compris l'acétate de sodium. Bouilli avec du carbonate de baryum, il donne la combinaison barytique

$$C^{24}H^{7}AzS^{2}O^{4}.2BaO.$$

Le *leucothionol*,

$$C^{24}H^{9}AzS^{2}O^{4},$$

se dissout dans l'alcool avec une couleur jaune brunâtre, et seulement avec une couleur jaune pâle dans l'éther.

Il donne un dérivé acétylé, fusible à 155-156°.

Thionoline.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{8}Az^{2}S^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{12}H^{8}Az^{2}SO$.

Elle prend naissance, en même temps que le thionol, par l'action des alcalis ou de l'acide sulfurique sur la thionine ou avec le bleu de méthylène et les alcalis.

On l'obtient encore en faisant bouillir la thionine avec de l'eau :

$$C^{24}H^{9}Az^{3}S^{2} + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{24}H^{8}Az^{2}O^{2}S^{2}.$$

On peut aussi oxyder, à l'aide du perchlorure de fer, le chlorhydrate de p-amidophénol, en présence de l'hydrogène sulfuré :

$$2C^{12}H^{7}AzO^{2} + H^{2}S^{2} + 3O^{2} = 4H^{2}O^{2} + C^{24}H^{8}Az^{2}S^{2}O^{2}.$$

La thionoline cristallise dans l'alcool en lamelles ou en aiguilles à reflets verts ; l'alcool chaud la dissout avec une couleur pourpre ; elle est peu soluble

dans la benzine et le chloroforme, insoluble dans l'éther. Elle donne avec les acides des sels cristallisables.

Traitée à l'ébullition par un excès d'acide, elle se transforme en thionol :

$$C^{24}H^{8}Az^{2}S^{2}O^{2} + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{24}H^{7}AzS^{2}O^{4}.$$

Son leucodérivé, à la fois base et phénol, se change en thioniline par l'action de l'air sur sa solution alcaline.

Diméthylthionoline.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Az^{2}S^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Az^{2}SO$.

Syn. : *Violet de méthylène.*

Lorsqu'on fait bouillir le bleu de méthylène avec une lessive alcaline faible, il se dépose de la diméthylamine et on obtient un mélange contenant un leucodérivé, de l'azur de méthylène et du violet de méthylène.

Le violet de méthylène, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{32}H^{19}Az^{3}S^{2}O^{2} = C^{28}H^{12}Az^{2}S^{2}O^{2} + (C^{2}H^{2})^{2}AzH^{3}.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{12}Az^{2}S^{2}O^{2}.HCl,$$

cristallise en longues aiguilles noires, brillantes, à reflets verdâtres.

Le *leucodérivé*, à la fois base et phénol, cristallise en lamelles, qui s'oxydent rapidement à l'air pour se convertir en violet insoluble dans la potasse.

II

MONAMINES TERTIAIRES DÉRIVÉES DE L'ANILINE

Ces monamines tertiaires résultent de l'union de l'aniline avec deux molécules monoatomiques, alcooliques ou phénoliques, moins les éléments de l'eau.

Les dérivés alcooliques s'obtiennent par l'action des bromures ou des iodures alcooliques sur l'aniline ou sur les monamines secondaires. Tel est le cas de là diméthylaniline :

$$\underbrace{C^{2}H^{2}(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Méthylaniline.}} + C^{2}H^{2}(HI) = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{2}H^{2}\\C^{2}H^{2}\end{matrix}\right\} C^{12}H^{7}Az.HI}_{\text{Iodhydrate de diméthylaniline.}}$$

La triphénylamine, $(C^{12}H^{4})^{3}AzH^{3}$, s'obtient d'une manière analogue, en faisant réagir le bromure de phényle sur l'aniline potassée. (Merz et Weith.)

DIMÉTHYLANILINE

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az = (C^2H^2)^2(C^{12}H^4).AzH^3$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az = C^6H^5.Az(CH^3)^2$.

Elle prend naissance :

1° A côté du dérivé monométhylé, dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'aniline (Hofmann) ;

2° En chauffant le chlorhydrate d'aniline avec l'esprit de bois, à une température de 260° (Lauth) ;

3° En attaquant la méthylaniline par l'iodure de méthyle et en décomposant le produit par la potasse, procédé qui permet de l'obtenir à l'état de pureté ;

4° Elle se forme, en même temps que la lépidine, par distillation du produit d'addition de la quinoléine et de l'iodure de méthyle avec la potasse caustique (Körner) ;

5° Lorsqu'on distille dans un courant de gaz chlorhydrique l'iodure de triméthylphénylium. (Mervill.)

La diméthylaniline est un liquide solidifiable vers zéro à 0°,5, bouillant à 192°, ayant pour densité 0,9553. (Hofmann.)

Lorsqu'on la fait passer en vapeurs, dans un tube chauffé au rouge, elle engendre du benzonitrile, de l'ammoniaque, de la benzine, de l'acide cyanhydrique et divers corps gazeux, notamment de l'hydrogène libre et probablement du formène (Nietzki). Chauffée à 180° dans un courant de gaz chlorhydrique, elle donne de l'aniline et du chlorure de méthyle. (Lauth.)

Les agents oxydants, l'iode, le chlorate de potassium, le chlorure ou le nitrate de cuivre, etc., fournissent avec la méthylaniline une belle matière colorante violette, identique avec le violet de méthyl-rosaniline, d'après Hofmann. Pour se rendre compte de ce résultat, il faut admettre une transformation moléculaire dans l'oxydation, déterminant la production de méthyltoluidine. D'ailleurs Hofmann a prouvé que, sous l'influence d'une haute température, les sels de diméthylaniline donnent de la méthyltoluidine et même de la xylidine :

$$(C^2H^2)^2(C^{12}H^4)AzH^3 = (C^2H^2)(C^{14}H^6).AzH^3$$

$$(C^2H^2)^2(C^{12}H^4)AzH^3 = C^{16}H^8(AzH^3), \text{ etc.}$$

Indépendamment du violet, les agents oxydants paraissent aussi fournir, dans certains cas, de l'aldéhyde formique (O. et E. Fischer). En quantité équimoléculaire, le brome, vers 110-120°, transforme la diméthylaniline en violet et en naphtaline. (Brunner et Brandebourg.)

Attaquée par une quantité calculée d'acide azotique, dissous dans 4 p. d'acide sulfurique, elle engendre des produits résineux ; mais si la dissolution a lieu dans 20 p. d'acide sulfurique, on obtient le dérivé nitré de la para-série. (Nölting et Collin.)

La diméthylaniline se condense avec une foule de corps : aldéhydes, acides, dérivés chlorés, chlorures acides, etc. Dans ces réactions, il s'élimine de l'eau ou de l'acide chlorhydrique. C'est ainsi qu'en présence du chlorure de zinc et d'un aldéhyde, il y a élimination d'eau et formation de dérivés qui résultent de la condensation de deux molécules de base avec une molécule d'aldéhyde. (Fischer.)

Avec la nitrobenzine, elle forme de longues aiguilles, d'un violet sombre. (Hepp.)

Elle réagit sur les quinons et les naphtoquinons chlorés pour engendrer des matières colorantes. (Wichelhaus.)

Chauffée pendant 7 à 8 heures avec 3 ou 4 p. d'acide sulfurique, elle fournit de la *tétramétylbenzidine*. (Michler et Pattinson.)

Tandis que le chlorure de sulfuryle fournit un dérivé dichloré, le chlorure éthylsulfurique engendre de l'acide diméthylsulfanilique,

$$C^{16}H^{11}Az.S^2O^6,$$

qu'on purifie par saturation avec le carbonate de strontium et par cristallisation du sel de strontium. La réaction étant énergique, il faut refroidir le mélange de la base et du chlorure éthéré. (Wenghöfter.)

Lorsqu'on chauffe au bain-marie 1 p. de chlorure phénylsulfureux avec 2 p. de diméthylaniline, il se produit une coloration d'un bleu foncé, qui passe peu à peu au violet ; au bout de quelques heures, le mélange se prend en une masse foncée, possédant un éclat métallique. En faisant bouillir le produit de la réaction avec de l'eau, il se sépare une matière huileuse, qui reste en suspension dans le liquide coloré et qui répand l'odeur caractéristique du sulfhydrate de phényle. La réaction est donc la suivante :

$$C^{12}H^5ClS^2O^4 + 3C^{16}H^{11}Az = HCl + 2H^2O^2 + C^{12}H^6S^2 + C^{48}H^{27}Az^3.$$

En remplaçant la diméthylaniline par la méthyldiphénylamine, on obtient une matière colorante bleue, qui présente beaucoup d'analogies avec le bleu de diphénylamine. (Hassenkamp.)

Traitée par le perchlorure de phosphore, la diméthylaniline donne une masse d'où l'on peut extraire du *tétraméthyldiamidodiphénylméthane*. (Michler et Walder.)

Elle s'unit facilement avec l'iodure de méthyle pour former de l'iodure de triméthylphénylammonium. (Lauth.)

Vis-à-vis de beaucoup de corps, notamment des haloïdes, elle se comporte volontiers à la manière d'un carbure d'hydrogène ; aussi, peut-elle donner naissance à de nombreux produits de substitution.

Les sels cristallisent beaucoup plus difficilement que ceux de la méthylaniline.

Le *chlorhydrate* est incristallisable. (Lauth.)

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

se présente sous formes de tables quadrangulaires, assez solubles.

La diméthylaniline s'unit à plusieurs sels métalliques.

Lorsqu'on ajoute à sa dissolution alcoolique une solution aqueuse de chlorure mercurique, par exemple, il se sépare un précipité cristallin, infusible, et la solution filtrée laisse encore déposer quelques cristaux tabulaires. A l'évaporation, on obtient un résidu sirupeux, soluble dans l'eau, qui se transforme en un produit huileux, par une nouvelle addition de sublimé ; cette huile se concrète en une masse cristalline, facilement fusible, lorsqu'on y projette l'un des cristaux tabulaires déposés précédemment.

D'après Klein, le précipité infusible cristallise dans la benzine bouillante en aiguilles nacrées, ayant pour formule :

$$C^{16}H^{11}Az.HgCl.HgO.$$

Quant aux cristaux fusibles, ils représentent le chlorure double

$$C^{16}H^{11}Az,HgCl,HCl.$$

La réaction complète est donc la suivante :

$$3HgCl + 2C^{16}H^{11}Az + HO = C^{16}H^{11}Az,HgCl,HgO + C^{16}H^{11}Az,HgCl,HCl.$$

Le *ferrocyanhydrate de diméthylaniline*,

$$C^{16}H^{11}Az.H^2Fe^2Cy^3 + H^2O^2,$$

s'obtient en précipitant une solution acide de diméthylaniline par le prussiate jaune (Fischer). Il est en lamelles fort peu solubles dans l'eau froide, ce qui les distingue des sels correspondants formés par la méthylaniline, et surtout l'aniline, lesquels sont beaucoup plus solubles. On a fondé sur cette propriété une méthode de séparation des bases tertiaires, mélangées aux bases primaires et secondaires. (Eisenberg.)

La *combinaison avec la trinitrobenzine*,

$$C^{16}H^{11}Az + C^{12}H^3(AzO^4)^3,$$

est en aiguilles violettes, fusibles à 106-108° (Hipp).

La diméthylaniline se combine aussi aux aldéhydes pour former des produits de condensation, notamment ceux qu'on obtient avec l'aldéhyde benzoïque, le cuminol et le chloral.

Tétramétyldiamidotriphénylméthane

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{26}Az^2 = C^{14}H^4(C^{16}H^{11}Az)^2$.
Atom. . . $C^{23}H^{26}Az^2$.

Cette base prend naissance lorsqu'on ajoute du chlorure de zinc solide à un mélange d'une molécule d'aldéhyde benzoïque et de deux molécules de diméthylaniline. Lorsque la réaction est calmée, on chauffe au bain-marie ; comme le mélange devient très épais, on ajoute un peu d'eau, de manière à obtenir une bouillie épaisse et homogène ; on continue à chauffer, jusqu'à disparition de l'odeur de l'essence d'amandes amères. On chasse par la vapeur d'eau le léger excès de diméthylaniline et on sépare par décantation la leucobase produite ; cette dernière se solidifie par le refroidissement ; on la purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{46}H^{26}Az^2.2HCl,$$

est sous formes d'aiguilles concentriques, incolores, qu'on obtient en ajoutant de l'éther dans la dissolution chlorhydrique de la base. C'est un sel hygroscopique, très soluble dans l'eau.

Lorsqu'on chauffe la base à 100° avec de l'alcool méthylique et de l'iodure de méthyle, on obtient un *iodométhylate* cristallisable en lamelles, fusible à 218-222°, mais en perdant l'iodure de méthyle, dédoublement qui se produit aussi en chauffant le composé à 200° seulement avec de l'acide chlorhydrique.

Enfin, en oxydant la base on obtient le *vert à l'aldéhyde benzoïque*, qui paraît identique avec le *vert malachite*.

Tétraméthyldiamidopropyltriphénylméthane.

Formules { Équiv. . . $C^{52}H^{32}Az^2 = C^{20}H^{10}(C^{16}H^{11}Az)^2$.
Atom. . . $C^{26}H^{32}Az^2$.

Produit de condensation analogue au précédent, qu'on obtient en chauffant avec le chlorure de zinc un mélange de cuminol et de diméthylaniline.

Ce corps cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, fusibles à 118-119°. Oxydé par le peroxyde de manganèse, en solution acide, il donne naissance à une matière colorante verte, tirant sur le bleu.

Les aldéhydes salicylique et paroxybenzoïque fournissent des produits de condensation de même nature, qui cristallisent aisément.

Avec le méthylal, on obtient le *tétramidodiphénylméthane*, qui cristallise en tables fusibles à 91° ; avec le benzhydrol, le *dimétylamidotriphénylméthane*, qui est sans doute le corps obtenu par Pauly, par la réaction du chlorure de benzophénone sur la diméthylaniline.

Diméthylamidophényloxytrichloro-éthane.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{12}Cl^{3}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{10}H^{12}Cl^{3}AzO = CCl^{3}.C \begin{smallmatrix} / H \\ - C^{6}H^{4}.Az(CH^{3})^{2} \\ \backslash OH \end{smallmatrix}$.

L'action du chloral sur la diméthylaniline est complexe. Fischer a obtenu, comme produit final, des aiguilles incolores, parfois colorées en jaune, ayant pour composition $C^{84}H^{91}Az^{5}.H^{2}O^{2}$, corps qu'il considère comme un dérivé du pentaphényléthane.

Bœssneck, en répétant les expériences de Fischer, a obtenu un produit de condensation d'un bleu vert, auquel l'éther enlève de la diméthylaniline et le produit ci-dessus. Le résidu renferme du *décaméthylpenta-amidopentaphényléthane*, corps qui cristallise dans la benzine en cristaux fusibles à 184°, et qui fournit par oxydation avec le bioxyde de plomb une matière colorante d'un bleu vert, constitué par un dérivé de l'éthane.

Le résidu de la distillation éthérée, après distillation avec la vapeur d'eau pour enlever la diphénylaniline non attaquée, laisse un corps basique, non volatil, qu'on purifie en passant par le chlorhydrate.

La base libre cristallise en lamelles blanches, fusibles à 111°, non transformables en matière colorante par oxydation.

Pour l'obtenir en quantité notable, on dissout 10 parties d'hydrate de chloral dans 40 parties de diméthylaniline, et on additionne la masse refroidie de 5 grammes de chlorure de zinc ; on chauffe à 50° pendant 24 heures environ, on traite par l'eau et l'ammoniaque jusqu'à dissolution de l'oxyde de zinc, on épuise par l'éther, on évapore et on fait passer un courant de vapeur d'eau ; le résidu est traité par l'acide chlorhydrique, qui transforme la masse en un sel cristallisé, sel qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, 10 parties d'hydrate de chloral fournissent 7 parties de chlorhydrate cristallisé.

Sous l'influence des alcalis, cette base se dédouble en chloroforme et en *aldéhyde diméthylamidobenzoïque*. Son *dérivé méthylé*, qui se prépare au moyen de l'anhydride bouillant, fond à 84-85°.

L'aldéhyde diméthylamidobenzoïque cristallise dans l'eau bouillante en lamelles fusibles à 73°.

Produits de substitution de la diméthylaniline.

Chlorodiméthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}ClAz$.
Atom. . . $C^{8}H^{10}ClAz = C^{6}H^{4}Cl.Az(CH^{3})^{2}$.

C'est le premier produit de l'action du chlore sur la diméthylaniline.

Elle constitue un liquide très réfringent, bouillant vers 212°. (Krell.)

Le *chlorhydrate* est déliquescent, difficilement cristallisable.

Le *chloroplatinate* est en beaux prismes, qui répondent à la formule

$$C^{16}H^{10}ClAz,HCl,PtCl^2.$$

Il existe sans doute plusieurs isomères contenant un seul équivalent de chlore; on admet, mais sans preuves, que le dérivé de Krell appartient à la série *para*. La base suivante appartient à la série *méta*.

Diméthyl-m-chloro-aniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}ClAz$.
{ Atom. . . $C^8H^{10}ClAz = C^6H^4Cl.Az(CH^3)^2$.

$$Cl : Az(CH^3)^2 = 1 : 3.$$

On l'obtient en chauffant à 150°, pendant 8 heures, le bromhydrate de m-chloraniline, avec deux molécules d'alcool méthylique.

Liquide incolore, bouillant à 231-233°, donnant des sels facilement cristallisables.

Elle engendre un dérivé nitrosé, dont le chlorhydrate cristallise en lamelles d'un jaune d'or. (Baur et Städel.)

Dichlorodiméthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^9Cl^2Az$.
{ Atom. . . $C^8H^9Cl^2Az = C^6H^3Cl^2.Az(CH^3)^2$.

$$[Az(CH^3)^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4\ (?)].$$

Liquide semblable au précédent, bouillant à 234° (Krell). Sauf le chloroplatinate, ses sels sont incristallisables.

Le chlorure de sulfuryle agit sur la diméthylaniline à la manière du chlore libre : il y a production d'une diméthylaniline dichlorée, cristallisant en fines aiguilles, isomériques ou identiques avec le composé précédent. (Wenghöffer.)

Trichlorodiméthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^8Cl^3Az$.
{ Atom. . . $C^8H^8Cl^3Az = C^6H^2Cl^3.Az(CH^3)^2$.

$$[AzH^2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6\ (?)].$$

Aiguilles incolores, fusibles à 32°, bouillant sans décomposition à 257°.

Le *chlorhydrate*

$$C^{16}H^{8}Cl^{3}Az.HCl,$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{8}Cl^{3}Az.HCl.PtCl^{2},$$

sont des sels cristallisables. (Krell.)

BROMODIMÉTHYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}BrAz$.
Atom. . . $C^{8}H^{10}BrAz = C^{6}H^{4}Br.Az(CH^{3})^{2}$.

On connait deux isomères répondant à cette formule et appartenant aux positions *méta* et *para*.

1° *M-Bromodiméthylaniline.*

On la prépare en chauffant à 100° la m-bromaniline avec de l'iodure de méthyle, en présence de la soude. On obtient aussi un iodométhylate.

$$C^{16}H^{10}BrAz.C^{2}H^{3}I,$$

qui cristallise dans l'eau en lamelles fusibles à 201°, avec dégagement gazeux ; soumis à la distillation, cet iodure fournit une huile incolore qui se concrète à 11° dans un mélange réfrigérant et bout à 259° : c'est la m-bromodiméthylaniline. (Wurster et Scheibe.)

P-Bromodiméthylaniline.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution acétique de diméthylaniline, jusqu'à coloration rouge brun, puis de la soude et de l'eau, on précipite un corps bromé qui cristallise dans l'alcool en lamelles argentées, fusibles à 55° ; c'est la p-bromodiméthylaniline.

Elle est susceptible de s'unir aux acides. Par exemple, lorsqu'on additionne sa solution benzinique d'acide chlorhydrique, il se précipite un chlorhydrate très hygrométrique, donnant avec le chlorure platinique un chloroplatinate cristallisé. (Weber.)

La p-bromodiméthylaniline bout à 247°, sous la pression de 0m,722 (W.), à 264° corr. (Wurster et Beran). Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'azotite de sodium à sa dissolution chlorhydrique, on obtient une bouillie cristalline formée de petites aiguilles jaunes. Si on dissout ce produit brut dans la benzine et qu'on ajoute de la ligroïne au soluté, il se sépare des aiguilles jaunes, fusibles à 161-163° ; c'est la *p-nitrodi-*

méthylaniline. Le résidu d'évaporation des eaux mères, lavé à l'acide chlorhydrique, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, groupées en faisceaux, fusibles à 74°. Ce nouveau corps est une nitrosamine, la *nitrosamine* de la *p-bromomonométhylaniline*, $C^{14}H^{7}(AzO^{2})Az$.

La réduction de cette nitrosamine, par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit en effet la *p-bromométhylaniline*, huile dense, bouillant à 259-260°, se convertissant, lorsqu'on la chauffe au-dessus de son point d'ébullition, en une matière colorante rouge, analogue à la fuchsine, sans doute la *diméthylrosaniline*.

$$3C^{14}H^{8}BrAz = 3HBr + C^{42}H^{21}Az^{3}.$$

D'ailleurs, l'iodométhylate de la base fusible à 55° fond lui-même à 185°; cette base est donc le dérivé *para* et non le dérivé *méta*, comme l'avait admis Weber, puisqu'on peut l'obtenir directement par la méthylation de la p-bromaniline, fusible à 61°. (Wurster et Beran.)

Chauffée à 180° avec de l'acide bromhydrique, la p-bromodiméthylaniline donne naissance à de la naphtaline; chauffée seule à la même température, elle engendre un mélange de deux matières colorantes, l'une rouge, l'autre violette. (Brunner et Brandenburg.)

Les sels de p-bromodiméthylaniline sont solubles et déliquescents. (Weber.)

Le *ferrocyanure* de *p-bromodiméthylaniline*,

$$C^{16}H^{10}BrAz.H^{2}FeCy^{3} + H^{2}O^{2},$$

cristallise en lamelles blanches, brillantes,

Le *ferricyanure*,

$$C^{16}H^{10}BrAz.H^{3}Fe^{2}Cy^{6} + 5Aq,$$

se sépare en cristaux jaunes, seulement avec des dissolutions très concentrées. (Wurster et Roser.)

IODODIMÉTHYLANILINE.

Formules { Equiv. . . $C^{16}H^{10}IAz$.
{ Atom. . . $C^{8}H^{10}IAz = C^{6}H^{4}I.Az(CH^{3})^{2}$.

Lorsqu'on mélange des dissolutions sulfocarboniques d'iode et de diméthylaniline, il y a élévation de température; à l'évaporation, il se dépose des lamelles blanches, qu'on purifie par dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation par la soude et cristallisation dans l'alcool. (Weber.)

La base iodée fond à 79° en un liquide incolore; elle est soluble dans les acides.

Le *chlorhydrate* donne avec le chlorure platinique un sel double bien cristallisé, ayant pour formule,

$$C^{16}H^{10}IAz,HCl,PtCl^{2}.$$

Chauffé au delà de son point de fusion, l'iododiméthylaniline s'altère subitement et se transforme en une masse foncée, soluble dans l'alcool avec une coloration violette, rappelant la nuance du violet méthylé de Poirier; peut-être se forme-t-il ici de la rosaniline tétraméthylée;

$$3C^{16}H^{10}IAz = 3HI + C^{48}H^{27}Az^{3}.$$

Action du bioxyde d'azote sur la diméthylaniline.

Le bioxyde d'azote réagit sur les bases primaires à la manière de l'acide azotique; il réagit tout autrement sur les bases tertiaires.

Lorsqu'on dissout 500 grammes de diméthylaniline pure dans 510 grammes d'alcool absolu et qu'on dirige dans le soluté un courant continu de bioxyde d'azote, il se produit d'abord une coloration verte, accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique. Après 7 à 8 jours d'action, le liquide devient rouge; après 12 jours, il laisse déposer des aiguilles, rouge brique; enfin, après 4 semaines, on obtient des cristaux tabulaires incolores et une matière colorante violette. (Lippman et Lange.)

1° *Aiguilles rouge brique.*

Elles sont insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, l'éther la benzine bouillante, fusibles à 256°. L'acide chlorhydrique les colore en pourpre, l'acide acétique en vert foncé. Le chlorure, ainsi que les autres sels, est peu soluble; les précipités rouge carmin obtenus avec le sublimé et le chlorure platinique peuvent être desséchés sans altération.

L'analyse de ces aiguilles conduit à la formule $C^{18}H^{12}Az^{2}$;

$$2C^{16}H^{11}Az + 5AzO^{2} = C^{12}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{4} + 5Az + 2H^{2}O^{2} + C^{18}H^{12}Az.$$

Elles se comportent, après réduction, par l'hydrogène naissant, comme les composés hydrazoïques.

2° *Tétraméthydiphényldiamine.* — $[(C^{2}H^{2})^{2}C^{12}H^{7}Az]^{2}$; en atomes :

$$[(CH^{3})^{2}.Az(C^{6}H^{5}]^{2} = (CH^{3})^{2}.Az.(C^{6}H^{5}) : Az(C^{6}H^{5})(CH^{3})^{2}.$$

Tables blanches à reflet nacré, fondant à 173° en un liquide bleu, donnant avec les acides des sels peu solubles.

3° *Matière violette.* — Après purification, elle présente l'aspect et les propriétés du méthylchlorhydrate de rosaniline triméthylée d'Hofmann, obtenu en oxydant la diméthylaniline avec le nitrate de cuivre et le chlorure de sodium. C'est donc un produit d'oxydation de la tétraméthyldiphényldiamine.

L'*iodhydrate* est incristallisable, insoluble dans l'eau. (Lippmann et Lange.)

P-NITROSODIMÉTHYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^2)Az$.
Atom. . . $C^8H^{10}(AzO)Az = p\text{-}C^6H^4(AzO).Az(CH^3)^2$.

Elle a été obtenue par Baeyer et Caro en faisant réagir le nitrite d'amyle sur la diméthylaniline.

200 p. de diméthylaniline sont dissoutes dans 500 p. d'acide chlorhydrique concentré et 1000 p. d'eau ; on ajoute peu à peu de l'azotite de sodium en quantité théorique. Il se précipite un chlorhydrate, qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool acidulé avec de l'acide chlorhydrique, avant de le décomposer par le carbonate de sodium (Wurster-Schraube) ; on agite ensuite avec de l'éther, qui s'empare de la base libre.

Meldola conseille d'ajouter à 50 p. de diméthylaniline autant d'acide chlorhydrique étendu de 200 p. d'alcool et de refroidir à zéro, avant d'ajouter le nitrite de sodium ; on laisse reposer une demi-heure et on ajoute de l'acide azotique additionné de son volume d'alcool, le tout refroidi à zéro. Dans ces conditions, l'azotate de la base se précipite.

La p-nitrosodiméthylaniline cristallise en feuillets verts, fusibles à 85° (Schraube) ; elle se volatilise aisément avec la vapeur d'eau.

Les alcalis se décomposent en diméthylamine et en nitrosophénol ; les agents réducteurs, en p-diméthyl-phénylène-diamine ; l'acide azotique, en dinitrodiméthylaniline ; la potasse alcoolique, en tétraméthyldiamido-azoxybenzol.

Elle donne avec les acides des sels cristallisables.

L'*azotate* cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunes, concentriques, soyeuses.

Le *sulfate*,

$$[C^{16}H^{10}(AzO^2)Az]^2.S^2H^2O^8,$$

est en cristaux mats, d'un jaune de soufre.

Le *picrate* est en lamelles ou en aiguilles brunâtres, brillantes.

L'*oxalate acide*,

$$C^{16}H^{10}(AzO^2)Az.C^4H^2O^8,$$

cristallise dans l'alcool méthylique en beaux prismes, d'un jaune de miel.

L'*oxalate neutre*,

$$[C^{16}H^{10}(AzO^2)Az]^2.C^4H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

est en cristaux clinorhombiques, très nets, d'un brun rouge ; ce sont des prismes courts et brillants, portant au sommet les faces de la pyramide. (Schraube.)

Le *ferrocyanure de nitrosodiméthylaniline*,

$$C^{16}H^{10}(AzO^2)Az.H^2FeCy^3 + Aq,$$

s'obtient en ajoutant du ferrocyanure de potassium dans une solution chaude et moyennement concentrée de sulfate de la base nitrosée.

Il cristallise en petites aiguilles brunes à reflets bleus.

Le *ferricyanure*,

$$C^{16}H^{10}(AzO^2)Az.H^3Fe^2Cy^6 + 5Aq,$$

s'obtient d'une manière analogue. Il est en aiguilles soyeuses, d'un jaune verdâtre (Roser et Wurster).

La p-nitrosodiméthylaniline possède la propriété de se combiner avec divers corps aromatiques pour engendrer des produits d'addition :

La combinaison benzinique

$$C^{16}H^{10}(AzO^2)AzC^{12}H^6$$

est sous forme de cristaux, d'un vert sombre, appartenant au système clinorhombique. *Avec l'aniline* on obtient des cristaux monocliniques d'un bleu d'acier, ayant pour formule

$$[C^{16}H^{10}(AzO^2)Az]^2C^{12}H^7Az.$$

Avec la p-toluidine, on a des cristaux plus gros que les précédents, également d'un bleu d'acier. *Avec la diméthylaniline*, les cristaux, qui sont d'un vert clair, se ternissent à l'air.

La combinaison phénolique

$$[C^{16}H^{10}(AzO^2)Az]^2.C^{12}H^6O^2$$

est en fines aiguilles brunes.

L'*argento-azotate*,

$$C^{16}H^{10}(AzO^2)Az.AzO^6Ag,$$

est un précipité cristallin qu'on obtient en mélangeant les dissolutions alcoolique des deux composants. Cristallisé dans l'alcool ou dans l'eau tiède, il est en petits cristaux brillants, d'un bleu foncé par réflexion et rouges par transmission. (Schraube.)

Toutes ces combinaisons sont peu stables. C'est ainsi que les cristaux formés dans la benzine, bien que volumineux, perdent peu à peu leur benzine à l'air en devenant jaunes; mais ils reprennent leur état primitif dans une atmosphère saturée de benzine.

Cyanhydrine nitrosodiméthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{21}Az^{5}O^{4} = [C^{16}H^{10}(AzO^{2})Az]^{2}.C^{2}AzH.$
Atom. . . $C^{17}H^{21}Az^{5}O^{2} = HC \equiv Az \begin{cases} OAz.C^{6}H^{4}.Az(CH^{3}) \\ OAz.C^{6}H^{4}.Az(CH^{3}). \end{cases}$

On fait bouillir pendant une heure ou deux, dans un appareil à reflux, deux molécules du dérivé nitrosé, en solution alcoolique, avec une molécule de cyanure de potassium pur. Le soluté prend une teinte jaune d'or, dégage de l'ammoniaque et de la diméthylamine, enfin laisse déposer le nouveau corps par le refroidissement. Après un lavage à l'eau, on fait cristalliser dans l'alcool.

Ce dérivé est en petits cristaux rouge framboise, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, très solubles dans le chloroforme, insolubles dans la ligroïne. Il fond à 221-222°.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, mais sans contracter de combinaison avec lui; la potasse concentrée est également sans action.

Traité à chaud par l'acide chlorhydrique et la poudre de zinc, ou par le chlorure d'étain, il fournit de l'ammoniaque, de l'acide formique et de la diméthyl-p-phénylène-diamine, $C^{16}H^{10}(AzH^{2})Az$, corps fusible à 41°.

La cyanhydrine de la nitrosodiméthylaniline s'unit à un grand nombre de corps, notamment avec les suivants :

Benzine. — $2C^{34}H^{21}Az^{5}O^{4} + C^{12}H^{6}$.

En dissolvant la cyanhydrine à chaud dans la benzine, il se dépose par le refroidissement des cristaux clinorhombiques, fortement dichroïques, qui se dissocient à la température de 130-140°.

Nitrobenzine. — $2C^{34}H^{21}Az^{5}O^{4} + C^{12}H^{5}(AzO^{4})$,
cristaux rouge brun, à éclat métallique.

Toluène. — $2C^{34}H^{21}Az^{5}O^{4} + C^{14}H^{8}$,
cristaux semblables à ceux de la combinaison benzinique.

Aniline. — $2C^{34}H^{21}Az^{5}O^{4} + C^{12}H^{7}Az - 3C^{34}H^{21}Az^{5}O^{4} + C^{12}H^{7}Az$,
cristaux rouge brun, dissociables par la chaleur.

Quinoléine. — $2C^{34}H^{21}Az^{5}O^{4} + C^{18}H^{7}Az$,
lamelles microscopiques d'un jaune d'or.

Phénol. — $2C^{34}H^{21}Az^{5}O^{4} + C^{12}H^{6}O^{2}$,
cristaux brillants (Lippman et Fleissner).

P-Nitrodiméthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^{4})Az.$
Atom. . . $C^{8}H^{10}(AzO^{2})Az = p\text{-}C^{6}H^{4}(AzO^{2}).Az(CH^{3})^{2}.$

Weber a obtenu ce dérivé nitré en additionnant d'acide azotique fumant un

soluté de diméthylaniline dans 12 à 15 p. d'acide acétique cristallisable. On le prépare encore en oxydant par le permanganate la p-nitrosodiméthylaniline.

Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 162-163°, solubles dans l'alcool, la benzine et l'éther, très peu solubles dans l'eau bouillante, qui les abandonne sans altération par le refroidissement.

Elle est inaltérable par une lessive de soude. Le zinc et l'acide chlorhydrique la réduisent avec élévation de température et la solution réduite est incolore, mais elle se colore par concentration. Le soluté incolore rougit à froid par les oxydants faibles; le produit de la réduction est sans doute la diméthyl-p-phénylène-diamine.

Dinitrodiméthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{9}(AzO^{4})^{2}Az$.
Atom. . . $C^{8}H^{9}(AzO^{2})^{2}Az = C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}.Az(CH^{3})^{2}$.

Les isomères qui répondent à cette formule sont encore assez mal caractérisés.

En solution dans 6 à 7 p. d'acide acétique cristallisable, le diméthylaniline fournit par l'acide azotique fumant des aiguilles jaunes, fusibles à 77°.

Un isomère, fusible à 75°,5, sans doute identique avec le précédent, a été préparé par Schraube, en oxydant la nitrosodiméthylaniline par l'acide azotique, étendu de son volume d'eau. Suivant Leymann, le même composé se forme lorsqu'on fait réagir la triméthylamine sur une solution alcoolique de chlorodinitrobenzine. La réaction commence à froid, la température s'élève graduellement, à mesure que l'on ajoute dans le dérivé dibromé la solution alcoolique de triméthylamine. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux jaunes, fondant à 78°, après une cristallisation dans l'acide acétique. La dinitrodiméthylaniline est très soluble dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone; elle cristallise dans ce dernier véhicule en grands prismes jaunes, peu solubles dans l'éther. Sa solution acétique traitée par le brome, à 100°, fournit des cristaux jaunes, fusibles à 78°; c'est de la dinitrobromométhylaniline, formée probablement avec une séparation de bromure de méthyle. Un excès de brome enlève le dernier groupe méthylé et on obtient de la monobromodinitraniline, fusible à 153-154°.

Suivant Mertens, lorsqu'on fait digérer la diméthylaniline, 10 p., par exemple, avec 110 p. d'acide azotique étendu de 110 p. d'eau, il se forme une dinitrométhylaniline, soluble dans la benzine et dans l'alcool, fusible à 87°. Elle se dédouble nettement par la potasse en dinitrophénol et en diméthylaniline pure.

Il se produit en même temps une diméthylaniline isomérique, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique glacial et dans la benzine lourde, fusible seulement à 240-260°, mais en se décomposant; elle est inattaquable par la potasse.

Ces deux produits, ainsi que les corps secondaires qui les accompagnent, se dissolvent à l'ébullition dans l'acide nitrique fumant, et on obtient des cris-

taux jaune clair, fondant à 127°, qui se déposent par le refroidissement en lamelles brillantes constituant sans doute le composé suivant. La solution alcoolique de ce corps est colorée en rouge brun par la potasse; la potasse aqueuse bouillante le décompose avec dégagement d'ammoniaque et probablement de diméthylaniline, tandis que la solution aqueuse renferme du picrate et de l'azotite de potassium (Mertens).

PENTANITRODIMÉTHYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{5}Az$.
Atom. . . $C^{8}H^{6}(AzO^{2})^{5}Az = C^{6}(AzO^{2})^{5}.Az(CH^{3})^{2}$.

Elle prend naissance lorsqu'on fait réagir l'acide azotique fumant sur la diméthylamidophénylsulfone (Michler et Meyer) ou sur l'α ou β-naphtyldiméthylamidophénylsulfone (Michler et Salathé). Dans ce dernier cas, la dissolution s'opère rapidement avec dégagement de vapeurs rutilantes; on chauffe quelque temps au bain-marie et on verse le produit dans l'eau : il se sépare un corps jaune, qui fond, après purification dans l'alcool, à la température de 127°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, facilement à chaud.

En évaporant la solution acide, dont on a séparé le dérivé pentanitré, il reste un résidu acide qui est constitué par de l'acide naphtylsulfureux nitré (M. et S.)

La pentanitrodiméthylaniline détone, à une température peu élevée, sur une lame de platine.

DIMÉTHYLPHÉNYLGLYCOCOLLE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}AzO^{4} = C^{4}H^{2}(C^{16}H^{11}Az)(O^{4})$.
Atom. . . $C^{10}H^{15}AzO^{2}$.

Syn. : *Phénylbétaïne.*

On fait digérer, pendant quelque temps, des solutions éthérées d'une molécule d'acide monochloracétique avec deux molécules de diméthylaniline; on chasse l'éther et on fait bouillir le résidu avec deux ou trois fois son poids d'eau. On obtient ainsi un liquide rouge, on le concentre et on le précipite par l'éther. Il se dépose alors de longues aiguilles blanches de *chlorhydrate de phénylbétaïne*,

$$C^{20}H^{15}AzO^{4}HCl,$$

sel dont le chloroplatinate se présente sous forme de cristaux orangés.

La bétaïne prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{4}H^{2}(HCl)(O^{4}) + 2C^{16}H^{11}Az = C^{16}H^{11}Az.HCl + C^{4}H^{2}(C^{16}H^{11}Az)(O^{4}).$$

Chauffée à 100° pendant quatre heures avec du monochloracétate d'éthyle, la

diméthylaniline engendre une masse déliquescente, formée d'aiguilles enchevêtrées de *chloréthylate de phénylbétaïne*, $C^{20}H^{15}AzO^4.C^4H^5Cl$, dont le chloroplatinate a pour formule

$$C^{20}H^{15}AzO^4.C^4H^5ClPtCl^2.$$

Le chlorhydrate et le chloréthylate de phénylbétaïne, traités par l'oxyde d'argent humide, fournissent un composé alcalin qui attire l'acide carbonique de l'air, à la manière des hydrates d'ammonium quaternaires (Zimmermann).

Le diméthylphénylglycocolle est isomérique avec la triméthyl-benzobétaïne de Griess.

DIÉTHYLANILINE

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}Az = (C^4H^4)^2(C^{12}H^4)AzH^5$.
Atom.. . . $C^{10}H^{15}Az = C^6H^5.Az(C^2H^5)^2$.

Elle a été préparée par Hofmann en chauffant l'éthylaniline avec du bromure d'éthyle en excès et en décomposant le bromhydrate formé par la potasse.

Elle est sous forme d'un liquide incolore, bouillant à 213°, 5, ayant pour densité 0,939, à 18°.

Elle ne brunit pas à l'air, colore le bois de sapin en jaune ; elle ne donne pas de coloration avec l'hypochlorite de calcium.

L'iodure d'éthyle la transforme en iodure de triéthylphénylammonium; l'acide azoteux, en nitrite d'éthyle, phénol et autres composés (Riche). Elle s'unit à froid à l'oxychlorure de carbone, $C^2O^2Cl^2$, qui la transforme en chlorure diéthylamidobenzoïque.

Le *bromhydrate*,

$$C^{20}H^{15}Az.HBr,$$

cristallise en tables quadrangulaires, très solubles dans l'eau, fusibles à une douce chaleur et sublimables. Chauffé brusquement, il se dédouble en éthylaniline et en éther éthylbromhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{15}Az.HClPtCl^2,$$

se forme en ajoutant une solution concentrée de chlorure platinique au chlorhydrate : il se précipite une huile jaune, qui ne tarde pas à se prendre en masse. Avec une solution étendue, le sel se sépare en cristaux jaunes, ayant la forme d'une croix. Il est moins soluble dans l'alcool et dans l'eau que le sel correspondant de l'éthylaniline.

Dérivés de la diéthylaniline.

P.-chlorodiéthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{14}ClAz$.
{ Atom. . . $C^{10}H^{14}ClAz = p\text{-}C^6H^4Cl.Az(C^2H^5)^2$.

Hofmann l'a obtenue en combinant directement l'éthylchloraniline avec le bromure d'éthyle.

Elle est liquide, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{14}ClAz.HCl.PtCl^2,$$

est un précipité orangé, cristallin.

Nitrosodiéthylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{14}(AzO^2)Az$.
{ Atom. . . $C^{10}H^{14}(AzO)Az = C^6H^4(AzO).Az(C^2H^5)^2$.

La préparation de ce corps se fait comme celle de la nitrosodiméthylaniline, mais la purification est un peu différente, en raison de la solubilité du chlorhydrate dans l'alcool.

On agite le produit brut de la réaction avec de l'éther pour enlever la combinaison amylique, on sursature par le carbonate de sodium et on agite de nouveau avec de l'éther. Par l'addition d'alcool absolu et d'acide sulfurique au soluté éthéré, on obtient un sulfate en aiguilles jaunes, qu'on purifie par un lavage à l'alcool éthéré ; on décompose ensuite le sulfate par le carbonate de sodium (Ad. Kopp).

La nitrosodiéthylaniline cristallise dans l'éther en grands prismes verts, fusibles à 84° ; elle est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther.

Traitée à l'ébullition par une lessive de soude très étendue, elle se dédouble en nitrosophénol et en diéthylamine, procédé commode pour préparer cette dernière à l'état de pureté. En effet, il suffit de faire bouillir le sulfate de la base nitrosée avec de la potasse étendue et de recueillir les vapeurs qui se dégagent dans de l'acide chlorhydrique.

Ses sels sont plus solubles que ceux de la base méthylée. Kopp a analysé le sulfate, le picrate et le chloroplatinate.

Le *sulfate*,

$$[C^{20}H^{14}(AzO^2)Az]^2.S^2H^2O^8,$$

est en cristaux jaunes, solubles dans l'eau.

Le *picrate* a pour formule :

$$C^{20}H^{14}(AzO^2)Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2.$$

La nitrosodiéthylaniline donne avec les corps aromatiques, carbures, aniline, toluidine, etc., des combinaisons entièrement analogues à celles que fournit la nitrosodiméthylaniline.

La *cyanhydrine de la nitrosodiéthylaniline*,

$$(C^{20}H^{14}(AzO^2)Az)^2.C^2AzH,$$

en atomes,

$$\left.\begin{matrix}Az(C^2H^5)^2.C^6H^4.AzO\\ Az(C^2H^5)^2.C^6H^4.AzO\end{matrix}\right> Az-CH,$$

se prépare exactement comme celle de la diméthylaniline.

Elle est en petits cristaux d'un jaune rougâtre, fusibles à 169-171°.

Réduite par le chlorure d'étain, elle donne de l'acide formique, de l'ammoniaque et de la diéthylphénylène-diamine, $C^{20}H^{14}(AzH^2)Az$ (Lippmann et Fleissner).

MÉTHYLÉTHYLANILINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{18}H^{13}Az = (C^2H^2)(C^4H^4)(C^{12}H^4)AzH^3.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^9H^{13}Az = C^6H^5.Az(CH^3)(C^2H^5).\end{matrix}\right.$$

On attaque à 100° l'éthylaniline par l'éther méthyliodhydrique et on décompose par la potasse l'iodhydrate formé.

C'est une base liquide, qui possède l'odeur de l'éthylaniline, mais qui ne se colore pas par l'hypochlorite de calcium.

Ses sels sont très solubles, difficilement cristallisables.

Le *chloroplatinate* est sous forme d'un liquide huileux (Hofmann).

DIISOAMYLANILINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{32}H^{27}Az = (C^{10}H^{10})^2(C^{12}H^4)AzH^3.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{16}H^{27}Az = C^6H^5.Az(C^5H^{11})^2.\end{matrix}\right.$$

Syn. : *Diisoamylphénylamine.*

Un mélange d'amylaniline et de bromure d'amyle, chauffé à 100° pendant

24 heures, finit par se solidifier. Il se forme un bromhydrate qu'on décompose par la potasse pour mettre la base en liberté.

La diisoamylaniline bout à 275-280° et possède l'odeur de l'amylaniline.

Ses sels, qui sont à peine solubles dans l'eau, se séparent du mélange de la base et de l'acide sous forme de liquides huileux, qui se concrètent peu à peu en belles lames cristallines.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{27}Az.HCl.PtCl^2,$$

se précipite d'une solution alcoolique du chlorhydrate sous forme d'une poudre cristalline rouge brique (Hofmann).

MÉTHYLISOAMYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{19}Az = (C^2H^2)(C^{10}H^{10})(C^{12}H^4)AzH^3$.
Atom. . . $C^{12}H^{19}Az = C^6H^5.Az(CH^3)(C^5H^{11})$.

Elle se forme dans la distillation sèche de l'hydrate de méthyléthylisoamylphénylammonium. Dans cette réaction, il se dégage de l'éthylène et il se sépare de l'eau (Hofmann) :

$$(C^2H^2.C^4H^4.C^{10}H^{10}C^{12}H^4)AzH^4O.HO = C^4H^4 + H^2O^2 + (C^2H^2.C^{10}H^{10}.C^{12}H^4)AzH^3.$$

Chauffe-t-on à 150-160° un mélange de diméthylaniline et de bromure d'amyle, on obtient de la méthylamylaniline et du bromure de triméthyphénylammonium (Claus et Rautenberg) :

$$2[(C^2H^2.C^2H^2.C^{12}H^4)AzH^3] + C^{10}H^{10}(HBr) = (C^2H^2.C^{10}H^{10}.C^{12}H^4)AzH^3$$
$$+ (C^2H^2)^3(C^{12}H^4)AzH^4Br.$$

A la température de 200°, il se dégage de l'amylène.

La méthylisoamylaniline est un liquide huileux, presque insoluble dans l'eau, bouillant à 257°, ayant pour densité 0,906, à la température de 20°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{19}Az.HCl.PtCl^2.$$

est un sel cristallin (Claus et Rautenberg).

ÉTHYLISOAMYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{21}Az = (C^4H^4.C^{10}H^{10}.C^{12}H^4)AzH^3$.
Atom. . . $C^{13}H^{21}Az = C^6H^5.Az(C^2H^5)(C^5H^{11})$.

On l'obtient en faisant réagir, à 100°, le bromure d'amyle sur l'éthylaniline (Hofmann).

C'est une huile incolore, bouillant à 262°.

Le *chlorhydrate* et le *bromhydrate* sont des sels cristallisables.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{21}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est sous forme d'une masse pâteuse, d'un jaune orangé, qui se solidifie rapidement et qui fond à 100°.

DICÉTYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{76}H^{71}Az = (C^{32}H^{32})^{2}(C^{12}H^{5})AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{38}H^{71}Az = C^{6}H^{5}.Az(C^{16}H^{33})^{2}$.

On chauffe vers 110° des quantités équimoléculaires de cétylaniline et d'iodure de cétyle ; on lave le produit cristallin de la réaction avec un peu d'alcool, pour enlever une matière colorée, et on le décompose par une solution alcoolique et bouillante de potasse. Pour purifier complètement la base, on la transforme en chlorhydrate, qu'on fait cristalliser plusieurs fois et qu'on saponifie ensuite par la potasse.

Elle est en paillettes argentées, ou en mamelons très fusibles, peu solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chlorhydrate* est un sel grenu.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{76}H^{71}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est un précipité blanchâtre, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*iodhydrate* se présente sous forme de cristaux mamelonnés.

ÉTHYLALLYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{15}Az = [C^{4}H^{4}.C^{6}H^{4}.C^{12}H^{4}]AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{11}H^{15}Az = C^{6}H^{5}.Az(C^{2}H^{5})(C^{3}H^{5})$.

On l'obtient en chauffant pendant plusieurs jours au bain-marie l'allylaniline avec l'iodure d'éthyle ; on décompose ensuite le produit de la réaction par la potasse (H. Schiff).

La base est un liquide oléagineux, jaune, bouillant à 220-225°.

L'*oxalate acide*,

$$C^{22}H^{15}Az.C^{4}H^{2}O^{8},$$

est sous forme d'aiguilles groupées en manchons (H. Schiff).

MÉTHYLPHÉNYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az = [C^2H^2.C^{12}H^4.C^{12}H^4]AzH^3$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az = (C^6H^5)^2.Az(CH^3)$.

Syn. : *méthyldiphénylamine.*

Elle prend naissance :

1° Lorsqu'on traite la diphénylamine par l'iodure de méthyle, à une température inférieure à 100° (Girard, de Laire et Vogt) ;

2° Par l'action de la méthylaniline, vers 290°, sur le chlorhydrate de diphénylamine (Girard, de Laire et Vogt) ;

3° En faisant réagir à 250° le chlorhydrate de diphénylamine sur l'alcool méthylique (Bardy).

Pour la préparer, on fait réagir en tubes scellés, ou mieux dans des autoclaves en fonte émaillée, pendant 10 à 12 h., à 260-250°, le mélange suivant :

Diphénylamine.	100 kg.
Acide chlorhydrique (D = 1,17).	68 »
Alcool méthylique pur.	24 »

La pression atteint 12 à 15 atmosphères ; on laisse refroidir, on décante, on traite par la soude et on distille.

Ainsi obtenu, le produit renferme un peu de diphénylamine. Pour séparer cette dernière, on traite la masse par deux fois son volume d'acide chlorhydrique concentré ; la masse s'échauffe et il se dépose par le refroidissement du chlorhydrate de diphénylamine à l'état cristallin. On filtre et on décompose le chlorhydrate liquide de méthyldiphénylamine par l'eau, puis par la soude.

On peut aussi chauffer le mélange avec de l'anhydride acétique, la diphénylamine formant une combinaison acétylée qui ne distille qu'à une température supérieure à 360°, tandis que la méthyldiphénylamine passe à 282°.

L'oxychlorure de carbone n'agit pas sur elle aussi facilement que sur les autres amines tertiaires. Lorsqu'on sature par ce gaz, vers zéro, sa solution benzinique, et qu'on termine la réaction à 100° pendant 6 h. en tubes scellés, on obtient par l'évaporation du dissolvant un résidu, qu'on traite d'abord à l'eau pour décomposer le chlorure formé, puis par l'ammoniaque et enfin par l'acide chlorhydrique. Le produit rougeâtre obtenu, purifié par cristallisation dans l'alcool chaud, est en lamelles incolores, fondant à 184°, décomposables à 100° par l'acide chlorhydrique concentré en acide carbonique, chlorure de méthyle et diphénylamine. Ce corps est l'acide méthylphénylamidobenzoïque (Michler et Sarauw).

Sous l'influence des agents déshydrogénants, en général, elle se colore en bleu violet, tandis que la diphénylamine donne un bleu pur et intense. Elle est employée dans l'industrie pour obtenir des matières colorantes bleues et violettes.

Dans la préparation avec l'alcool méthylique, on peut obtenir, en outre, des monamines tertiaires supérieures, provenant de transformations isomériques, analogues à celles qui ont été observées par Hofmann pour la méthylaniline (Girard et de Laire).

Chauffée dans un tube porté au rouge, la méthyldiphénylamine engendre de la diphénylamine, du carbazol, du benzonitrile, de l'aniline, de la benzine, de l'hydrogène et de l'azote (Graebe). Chauffée à 150° seulement avec de l'acide chlorhydrique fumant, elle se dédouble en chlorure de méthyle et en diphénylamine (Gnehm).

Lorsqu'on chauffe un mélange de méthyldiphénylamine et d'acide azotique, il se manifeste une vive réaction. Tandis que la solution nitrique contient de l'acide picrique et une matière résineuse, il se dépose une masse grumeleuse qui, épuisée par l'eau bouillante, cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique. Ce corps cristallin est une dipicrylamine, probablement identique avec celle d'Austen. Gnehm l'a obtenue sous forme de prismes jaunes, transparents, fusibles à 253-254°, mais en se décomposant. Chauffée doucement, elle se sublime ; chauffée brusquement, elle détone. Ses sels sont d'ailleurs explosifs : le sel barytique cristallise en beaux rhomboèdres rouges, solubles dans l'eau et dans l'alcool, tandis que le sel ammoniacal cristallise en belles lames rouges.

Il est à noter que la diphénylamine donne les mêmes produits que la méthyldiphénylamine, le groupe méthyle de cette dernière étant détruit par l'acide nitrique.

On a indiqué l'existence d'un isomère, bouillant à 270° sous la pression de $0^{m},528$, obtenu en chauffant à 280° la méthylaniline avec la méthylaniline. Ce corps est sans doute de la phényltoluidine.

Tétrachlorométhylphénylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{9}Cl^{4}Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{9}Cl^{4}Az = (C^{6}H^{3}Cl^{2})^{2}.Az(CH^{3})$.

Un courant de chlore sec, dirigé dans un soluté acétique de méthyldiphénylamine, donne naissance à une couche oléagineuse, qui se convertit à la longue en une masse résineuse, soluble dans l'éther et dans la benzine, tandis que la couche supérieure contient divers produits, notamment de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique, etc.

En traitant la masse résineuse par l'alcool bouillant, on obtient à l'évaporation des cristaux mêlés à des matières résineuses. Après purification, les cristaux fondent à 96-97°. Ils constituent probablement un dérivé tétrachloré.

Le chlore en excès agit sur ce dérivé, en éliminant le groupe méthyle, mais la réaction manque de netteté (Gnehm).

Tribromométhyldiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{10}Br^{3}Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{10}Br^{3}Az = (C^{6}H^{3}Br^{2}).(C^{6}H^{4}Br)Az(CH^{3})$.

Le brome réagit facilement sur la méthyldiphénylamine en solution acétique: il se dégage de l'acide bromhydrique et il se dépose une bouillie cristalline; celle-ci, après avoir été essorée, se divise en trois produits sous l'influence de l'alcool bouillant : un résidu, à peine soluble, un deuxième produit plus soluble, et un troisième très soluble. Ce dernier est un dérivé tribromé, qui cristallise en aiguilles incolores et transparentes, fusibles à 98°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on chauffe la tribromodiphénylamine avec de l'acide azotique ordinaire, il se produit une réaction énergique, et on obtient une masse résineuse qui donne des cristaux par l'acide nitrique fumant. Ces cristaux abandonnent à l'alcool froid un corps jaune indéterminé, tandis que le résidu cristallise dans l'acide acétique bouillant en belles lames nacrées, jaunes, rhomboédriques, fondant à 235-242°. Ce corps n'est plus un dérivé méthylé, car il constitue de la *tétranitrodibromodiphénylamine* (Gnehm).

Tétrabromométhyldiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{9}Br^{4}Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{9}Br^{4}Az = (C^{6}H^{3}Br^{2})^{2}.Az(CH^{3})$.

Il prend naissance en même temps que le dérivé tribromé.

Il est en prismes fusibles à 98° (Gnehm).

ÉTHYLPHÉNYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az = [C^{4}H^{4}(C^{12}H^{5})^{2}]AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az = (C^{6}H^{5})^{2}.Az(C^{2}H^{5})$.

Syn.: *Éthyldiphénylamine.*

On obtient ce dérivé comme la méthyldiphénylamine, en remplaçant dans la préparation les 24 parties d'alcool méthylique par 32 parties d'alcool éthylique.

L'éthyldiphénylamine est un liquide huileux, distillant vers 295-297°. Elle donne avec l'acide nitrique une matière colorante d'un violet rouge, soluble dans l'eau en cramoisi; elle fournit des matières colorantes avec un grand nombre d'agents oxydants (Girard).

ISOAMYLPHÉNYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{21}Az = (C^{10}H^{10})(C^{12}H^{4})^2AzH^3$.
Atom. . . $C^{17}H^{21}Az = (C^6H^5)^2.Az(C^5H^{11})$.

Elle se prépare et se purifie comme ses homologues inférieurs.

C'est un liquide huileux, distillable vers 330—340°, donnant avec l'acide nitrique une coloration bleu-ardoise, se rapprochant de celle que fournit la diphénylamine.

Lorsqu'on chauffe les monamines tertiaires, méthyl, éthyl, amyl-phénylanilines, ou même la diphénylamine, avec de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique, à une température ne dépassant pas 100°, il se forme des matières colorantes bleues, solubles, qu'on sépare assez facilement des alcaloïdes en excès. On met à profit les différentes solubilités des sels calcaires des acides sulfoconjugués produits dans la réaction, ceux du bleu n'ayant pas les mêmes propriétés que ceux des monamines secondaires et tertiaires (Girard).

Dinitrométhylphénylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{10}(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{10}(AzO^2)^2Az = [C^6H^4(AzO^2)]^2.Az(CH^3)$.

Ce dérivé dinitré a été observé par Leymann dans la réaction de la méthyl ou de la diméthylaniline sur l'a-dinitrochlorobenzine, en présence du chlorure de zinc.

Elle cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 167°.

BENZYLPHÉNYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{17}Az = (C^{14}H^6)(C^{12}H^4)^2AzH^3$.
Atom. . . $C^{19}H^{17}Az = (C^6H^5)^2.Az(C^7H^7)$.

Elle a été préparée par Bernthsen et Trompetter en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique le benzophényl-thiamide (sulfobenzo-diphénylamide).

Elle cristallise en longues aiguilles, fusibles à 86-87°, dépourvues de propriétés basiques. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Les agents oxydants la transforment en une matière colorante verte, la *viridine* (Wilm et Girard).

DIPHÉNYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{15}Az = (C^{12}H^{4})^{3}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{18}H^{15}Az = (C^{6}H^{5})^{3}Az$.

Syn.: *Triphénylamine.*

Elle a été préparée par Merz et Weith en attaquant par la bromobenzine, soit l'aniline potassée, soit la diphénylamine potassée.

Dans le premier cas, on dissout du potassium dans l'aniline, ce qui fournit un produit qui réagit vivement sur la bromobenzine; l'excès d'aniline étant enlevé, il reste un produit huileux qui se concrète peu à peu. C'est un mélange qu'on sépare, par distillation fractionnée, en diphénylamine et en triphénylamine :

$$C^{12}H^{5}K^{2}Az + 2C^{12}H^{5}Br = 2KBr + (C^{12}H^{5})^{3}Az.$$

Avec la diphénylamine potassée, on a la réaction suivante :

$$C^{24}H^{10}KAz + C^{12}H^{5}Br = KBr + C^{36}H^{15}Az.$$

La diphénylamine dissout le potassium avec dégagement d'hydrogène; il en résulte une masse solide qui réagit très vivement sur la benzine monobromée; on favorise l'action du métal en ajoutant de l'aniline à la diphénylamine.

Heydricht conseille de chauffer à l'ébullition 40 grammes de diphénylamine avec 5 grammes de sodium : le métal se dissout lentement, avec dégagement d'hydrogène. On ajoute alors 21 grammes de benzine bromée et on fait bouillir pendant 1/4 d'heure pour terminer la réaction; on décante et on distille; on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool. Le rendement est faible, car il y a toujours beaucoup de diphénylamine régénérée.

La triphénylamine cristallise dans l'alcool bouillant en petites lamelles; dans l'éther, en cristaux brillants, pyramidés, fusibles à 127°. Les cristaux appartiennent au type orthorhombique (Arzruni). Elle bout au-dessus de 360°.

Elle ne paraît pas susceptible de s'unir aux acides : sa solution benzinique n'est pas précipitée par l'acide chlorhydrique et elle ne réagit pas sur le chlorure acétique.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration violette, qui devient bientôt d'un beau bleu; on obtient une belle coloration bleue, lorsqu'on la dissout dans l'acide acétique cristallisable; cette solution est colorée en vert par l'acide nitrique et fournit des flocons jaunes par un excès d'acide.

En chauffant la triphénylamine avec du phénylchloroforme et du chlorure de zinc, on obtient une matière colorante, qui se dissout en vert dans l'alcool.

L'anhydride phtalique, la triphénylamine et le chlorure de zinc fournissent également une matière colorante verte (Heydrich).

Perchlorotriphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}Cl^{15}Az$.
Atom. . . $C^{18}Cl^{15}Az = Az(C^6Cl^5)^3$.

Ce dérivé s'obtient en attaquant la triphénylamine par le chlore, en présence du chlorure d'iode en excès, vers 350°. Il se forme en même temps de la perchlorobenzine, $C^{12}Cl^6$, qu'on sépare au moyen d'un mélange de benzine et d'alcool, la triphénylamine perchlorée cristallisant en premier lieu.

Elle cristallise en aiguilles lourdes, fusibles à 270° (Ruoff).

En soumettant à la distillation avec la chaux le bisulfite de cinnamylammonium, $C^{18}H^8O^2S^2H(AzH^4)O^6$, Gossmann a obtenu un liquide à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, répondant à la formule $C^{36}H^{15}Az$, isomérique par conséquent avec la triphénylamine. C'est une base liquide qui forme avec les acides des sels cristallisables et qui se combine avec le chlorure acétique :

$$2C^{18}H^8O^2 + AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{36}H^{15}Az.$$

L'iodure éthylique,

$$C^{36}H^{15}Az.C^4H^5I,$$

donne par l'oxyde d'argent une base éthylée, huileuse, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool [1].

Trinitrotriphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}(AzO^4)^3Az$.
Atom. . . $C^{18}H^{12}(AzO^2)^3Az = (C^6H^4.AzO^2)^3Az$.

Lorsqu'on ajoute une quantité calculée d'acide nitrique fumant à une dissolution de triphénylamine dans l'acide acétique cristallisable, le mélange s'échauffe et se colore en brun. Par le refroidissement, il se sépare une masse cristalline qu'on lave à l'alcool bouillant et qu'on fait cristalliser dans la benzine bouillante.

Ce dérivé trinitré cristallise en lamelles fusibles à 280° (Heydrich).

Triamidotriphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}(AzH^2)^3Az$.
Atom. . . $C^{18}H^{12}(AzH^2)^3Az = (C^6H^4.AzH^2)^3Az$.

Le composé précédent est facilement réduit par le chlorure stanneux et

1. Liebig's *Ann. der Ch. und Ph.*, C. 57.

l'acide chlorhydrique. Le chlorostannate cristallise en aiguilles enchevêtrées.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{36}H^{12}(AzH^2)^3Az.3HCl,$$

est en petites aiguilles blanches, qui prennent à l'air une teinte bleuâtre. Son soluté est coloré en bleu par le chlorure ferrique et en vert bleuâtre par le chloranile.

La *base libre* cristallise dans la benzine en aiguilles incolores, fusibles à 230°.

L'*acétyltriamidotriphénylamine*,

$$3C^4H^2O^2.C^{36}H^{12}(AzH^2)^3Az.$$

cristallise dans l'acide acétique en aiguilles, qui ne fondent pas encore à 240° (Heydrich).

ÉTHYLIDÈNE-PHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2(C^{12}H^7Az)$. Atom. . . $C^6H^5.AzC^2H^4$.

D'après Schiff, le sulfite de cette base prend naissance lorsqu'on ajoute du sulfite d'aniline à une solution éthérée d'aldéhyde. Ce sont de petits prismes insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau, que la chaleur décompose en eau, anhydride sulfureux et diéthylidène-diphényldiamine.

Avec l'œnanthol, on obtient une combinaison analogue, mais qui est le sulfite neutre.

Amylidène-aniline.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^8(C^{12}H^7Az)$. Atom. . . $C^6H^5.AzC^5H^{10}$.

Cette base se produit lorsqu'on fait réagir l'aniline à froid sur le valéral :

$$C^{10}H^{10}O^2 + C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^{10}H^8\,(C^{12}H^7Az).$$

Elle est en cristaux prismatiques, fusibles à 97°, mais en se décomposant. Elle se dédouble sous l'influence de l'eau et des acides (Lippmann et Strecker).

Isopropylidène-aniline.

Formules { Équiv. . . $C^6H^4(C^{12}H^7Az)$.
{ Atom. . . $C^3H^4(C^6H^7Az) = C:(CH^3)^2.AzC^6H^5$.

Lorsqu'on mélange des quantités équivalentes d'acétone et d'aniline, et qu'on ajoute par petites portions, en refroidissant, de l'anhydride phosphorique, puis qu'on chauffe en tubes scellés pendant deux jours à 180°, on obtient une masse visqueuse brune, qui fournit une base liquide distillant entre 200 et 220°. Ce composé résulte de l'union des deux corps composants, une séparation d'une molécule d'eau (Engler et Heine) :

$$C^6H^6O^2 + C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^6H^4(C^{12}H^7Az).$$

On peut aussi chauffer, à 180°, l'acétone avec du chlorhydrate d'aniline. Dans ce cas, il se forme, en outre, d'autres bases à points d'ébullition plus élevés (Pauly).

En solution alcoolique avec l'acroléine, la diphénylamine donne un précipité rouge, ayant pour formule $(C^{24}H^{10}Az^2)^2C^6H^4$. Cette base amorphe donne avec le brome un produit d'addition également amorphe (Leeds).

L'aniline se condense aussi avec beaucoup d'aldéhydes (Tiemann, Max Müller, Fischer). Elle s'unit avec facilité, lorsqu'on la chauffe graduellement jusqu'à 120°, avec le glycide chlorhydrique, en donnant naissance au chlorhydrate d'une base, que le chloranile oxyde avec production de matières colorantes violettes (Harmann); mais si l'on chauffe brusquement le mélange, il y a explosion. Semblablement, l'aniline réagit vivement sur l'acide glyoxylique, pour engendrer un *acide anilglyoxylique*, dont le sel de baryum est jaune et très soluble dans l'eau (Böttinger), etc.

III

PHÉNYLAMMONIUMS

HYDRATE DE TRIMÉTHYLPHÉNYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{15}AzO^2 = (C^2H^2)^3(C^{12}H^5)AzH^2O.HO$.
{ Atom. . . $C^9H^{15}AzO = C^6H^5Az.(CH^3)^3.OH$.

Syn. : *Hydrate de triméthylphénylium.*

Les monamines tertiaires fixent directement les iodures alcooliques pour

former des iodures de bases ammoniées, appartenant par conséquent au type *ammonium*. C'est ainsi que la diméthylaniline donne avec l'éther méthyliodhydrique l'iodure de triméthylphénylammonium :

$$(C^2H^2)^2(C^{12}H^4)AzH^3 + C^2H^2(HI) = (C^2H^2)^3(C^{12}H^4)AzH^4I.$$

La combinaison s'effectue vivement. Le produit formé, dissous dans l'eau, puis additionné d'un excès de soude caustique, donne un précipité floconneux, qu'on fait cristalliser dans l'alcool (Lauth). Décomposé par l'oxyde d'argent, l'iodure fournit l'hydrate correspondant.

Cet hydrate se présente sous forme d'une masse cristalline, très déliquescente, qui attire l'acide carbonique de l'air et qui déplace l'ammoniaque de ses sels. Il est très amer, possède une odeur forte et désagréable. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en eau, diméthylaniline et produits gazeux.

Le *chlorure* et le *sulfate* cristallisent en aiguilles.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^2H^2)^3(C^{12}H^4)AzH^4Cl.PCl^2,$$

est en beaux cristaux.

Le *picrate* est cristallisé et peu soluble dans l'eau.

Le *bichromate*,

$$(C^2H^2)^3(C^{12}H^4)AzH^4,Cr^2O^7,$$

est en prismes magnifiques, solubles dans 200 parties d'eau froide environ, très solubles à chaud, brûlant avec ignition lorqu'on les chauffe.

Iodure de triméthylphenylammonium.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & (C^2H^2)^3(C^{12}H^4)AzH^4I. \\ \text{Atom.} \ldots & (CH^3)^3(C^6H^5)AzI. \end{cases}$$

Ce sel, qui cristallise aisément, se dédouble par une longue ébullition avec la potasse concentrée en diméthylaniline, alcool méthylique et acide iodhydrique (Claus et Rautenberg).

Soumis à l'action de la chaleur, il subit des transformations moléculaires intéressantes, mais seulement au-dessus de 200°.

Vers 220-230°, il se convertit en *iodhydrate de méthyltoluidine*,

$$(C^2H^2)^2(C^{14}H^6)AzH^3HI,$$

et en iodhydrate de méthylxylidine,

$$[(C^2H^2)(C^{16}H^8)AzH^3HI$$

Au-dessus de 300°, vers 335°, on observe la formation de la base primaire correspondante, la *cumidine :*

$$(C^2H^2)^3(C^{12}H^4)AzH^4I = (C^{18}H^{10})AzH^3.HI.$$

La *base quaternaire* passe donc successivement à l'état de base ternaire, secondaire et primaire (Hofmann).

L'*iodure de m-bromotriméthylphénylammonium,*

$$(C^2H^2)^3(C^{12}H^3Br)AzH^4I,$$

en atomes,

$$C^6H^4.Br_{(3)}[Az_{(1)}(CH^3)^3I],$$

est en lamelles fusibles, qui se décomposent à 201°. Il se forme lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle sur la m-bromaniline, en présence de la potasse (Wurster et Scheibe).

L'*iodure de p-bromotriméthylphénylammonium,* en atomes,

$$C^6H^4Br_{(4)}[Az_{(1)}(CH^3)^3],$$

se forme comme le précédent. Il est en cristaux fusibles à 185°, en se décomposant (Wurster et Béran).

Hydrate de diméthylbenzylphénylammonium.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^2(C^{14}H^6)(C^{12}H^4)AzH^4OHO.$
Atom. . . $Az(CH^3)^2(C^7H^7)(C^6H^5)OH.$

On l'obtient en traitant le sulfate correspondant par la baryte caustique. Ce sulfate se prépare lui-même par double décomposition au moyen du chlorure de benzyle avec la diméthylaniline.

Cet hydrate est un liquide sirupeux, très alcalin.

Chauffé à 220-230°, le chlorure se transforme en chlorhydrate de bases tertiaires (Michler et Gradmann).

HYDRATE DE TRIÉTHYLPHÉNYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^4)^3(C^{12}H^4)AzH^4O,HO.$
Atom. . . $C^6H^5.Az(C^2H^5)^3.OH.$

On le prépare en chauffant en vase clos au bain-marie, pendant 12 heures environ, un mélange de diéthylaniline et d'iodure d'éthyle : il se forme de l'iodure de triéthylphénylammonium, sel cristallin, qu'on débarrasse de l'iodure

d'éthyle en excès par distillation ; on dissout le résidu dans l'eau et on le traite par l'oxyde d'argent (Hofmann).

Le liquide contient la base libre. Il est amer, très alcalin ; si on évapore à sec et si on distille, il se forme de l'eau, de l'éthylène et de la diéthylaniline :

$$(C^4H^4)^3(C^{12}H^4)AzH^4O.HO = H^2O^2 + C^4H^4 + (C^4H^4)^2(C^{12}H^4)AzH^3.$$

Le *chlorure*, le *nitrate*, l'*oxalate* et le *sulfate* cristallisent assez facilement.

L'*iodure* est décomposé par une lessive concentrée et bouillante de potasse caustique en diéthylaniline, alcool éthylique et acide iodhydrique, mais plus difficilement que le dérivé méthylé (Claus et Rautenberg).

Le *chloroplatinate*,

$$(C^4H^4)^3(C^{12}H^4)AzH^4Cl.\,PtCl^2,$$

est un précipité jaune clair, amorphe, à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther (Hofmann).

Hydrate de diméthyléthylphénylammonium.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^2(C^4H^4)(C^{12}H^6)AzH^4O.HO.$
Atom. . . $C^6H^5.Az(CH^3)^2(C^2H^5)OH.$

E. Fischer a décrit la combinaison de cette base avec l'acide ferrocyanhydrique, sel auquel il donne pour formule

$$[C^6H^5.Az(CH^3)^2(C^2H^5]^3.H^3Fe^2Cy^{12}.$$

Hydrate de méthyléthylamylphénylammonium.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)(C^4H^4)(C^{10}H^{10})(C^{12}H^4)AzH^4O.HO.$
Atom. . . $C^6H^5.Az(CH^3)(C^2H^5)(C^5H^{11})OH.$

L'*iodure* de cette base a été préparé par Hofmann en chauffant à 100° l'éthylamylaniline avec l'iodure de méthyle ; c'est un sel cristallisé, soluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^2H^2)(C^4H^4)(C^{10}H^{10})(C^{12}H^4)AzH^4Cl,\,PtCl^2,$$

est un précipité clair, amorphe.

L'*hydrate* se dédouble sous l'influence de la chaleur, non pas en méthylène, eau et éthylamylaniline, comme la théorie pourrait le faire supposer, mais en eau, éthylène et méthylamylaniline :

$$(C^2H^2)(C^4H^4)(C^{10}H^{10})(C^{12}H^4)AzH^4OHO = H^2O^2 + C^4H^4 + (C^2H^2)(C^{10}H^{10})(C^{12}H^4)AzH^3.$$

DIHYDROXÉTHYLÈNE-VINYLPHÉNYLAMMONIUM.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^4O^2)^2(C^4H^3)(C^{12}H^4)AzH^3$.
Atom. . . $(C^2H^4.OH)^2(C^2H^3)(C^6H^5)Az$.

Le *chlorure* de cette base paraît se former lorsqu'on chauffe 4 parties d'aniline avec 10 parties de glycol chlorhydrique. Après quelques heures de chauffe à 210°, le produit brun de la réaction est dissous dans l'eau et précipité par le chlorure de platine. Ce précipité, décomposé par l'hydrogène sulfuré et purifié par deux nouvelles précipitations par le chlorure platinique, est sous forme d'un sel jaune, ayant pour formule

$$[C^{24}H^{18}O^4AzCl]^2,Pt^2Cl^4.$$

Lorsqu'on ne chauffe qu'à 100° l'aniline et le glycol chlorhydrique, on obtient une base dont le chloroplatinate, d'un jaune orangé et cristallin, est trop instable pour être analysé (Wurtz).

IV

POLYAMINES DÉRIVEES DE L'ANILINE

1° Phényldiamines.

Elles résultent de l'union de deux molécules d'aniline avec des éléments polyatomiques, moins de l'eau. Dans la théorie atomique, on admet qu'elles dérivent de deux molécules d'aniline par substitution de deux ou plusieurs atomes d'hydrogène du reste Az^2H^4 de la formule

$$Az^2 \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ H^2 \end{cases}$$

par des groupes diatomiques ou polyatomiques.

MÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^2 = C^2[(C^{12}H^4)^2Az^2H^6]$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^2 = CH^2[AzC^6H^5.H]^2$.

L'aniline réagit vivement sur l'iodure de méthylène. A une douce chaleur,

le mélange entre en ébullition et se prend en une bouillie cristalline. Il est bon de n'ajouter l'iodure que goutte à goutte dans l'aniline légèrement chauffée, et de distiller le produit de la réaction avec la vapeur d'eau pour le débarrasser des corps non combinés ; on le traite ensuite par la potasse et on distille une seconde fois dans la vapeur d'eau : il passe de l'aniline et il reste une matière épaisse, incristallisable, ne donnant que des sels difficilement cristallisables.

Cette base ne présente aucune analogie avec celle qui résulte de l'action du bromure d'éthylène sur l'aniline; elle se rapproche de la base obtenue par Schiff en faisant réagir l'aldéhyde ou le chlorure d'éthylène sur l'aniline.

Le *sulfate*,

$$C^{26}H^{14}Az^2.S^2H^2O^8,$$

est très soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool sous forme semi-cristalline.

Lorsqu'on maintient en excès l'iodure de méthylène sur l'aniline, on obtient une base dont le sulfate n'est pas précipité par l'alcool et ne donne pas de combinaisons cristallines.

Les résultats ne sont pas plus nets avec l'éthylaniline ou la diméthylaniline (Mlle J. Lermontow).

ÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^2 = C^4H^2[(C^{12}H^4)^2.Az^2H^6]$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^2 = C^2H^4[Az.C^6H^5.H]^2$.

Lorsqu'on mélange le bromure d'éthylène avec un grand excès d'aniline, par exemple 4 volumes de cette dernière pour 1 volume de bromure, on obtient, après quelque temps, une masse cristalline, à laquelle l'eau enlève du bromhydrate d'aniline, en laissant une substance résineuse. On transforme celle-ci en un chlorhydrate, qui est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et on purifie ce sel par cristallisation dans l'alcool bouillant; en le décomposant par la potasse, on obtient un liquide huileux qui ne tarde pas à se solidifier (Hoffmann).

On purifie encore mieux cette base en faisant cristalliser dans l'alcool à 45° le résidu du produit de la réaction lavé à l'eau (Morley). On peut aussi précipiter par l'alcool la solution acétique de la base (Gretillat).

L'éthylène-diphényldiamine fond à 59°; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate* a pour formule

$$C^{28}H^{16}Az^2.2HCl,$$

et le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{16}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Le bromure d'éthylène transforme la base en *diéthylène-diphényldiamine.*

Avec l'iodure d'éthyle à 100°, on obtient l'iodhydrate *d'éthylène-diphényl-diéthyldiamine,*

$$C^{28}H^{16}Az^2 + 2C^4H^5I,$$

corps qui cristallise en beaux prismes peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. La base libre, qui est cristallisée, fond à 70°. Le chloroplatinate cristallise en aiguilles (Hofmann).

Dinitrosoéthylène-diphényldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}(AzO^2)^2Az^2$.
Atom. . . $C^2H^4[Az.C^6H^5(AzO)]^2$.

On la prépare par l'action de l'azotite de sodium sur la solution chlorhydrique de la base précédente (Morley).

A cet effet, on décompose lentement une solution de 5 grammes de base dans 25 grammes d'acide chlorhydrique et 150 grammes d'eau par deux molécules de nitrite de sodium ; il se forme un précipité, qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique.

Ce dérivé nitrosé est en lamelles fusibles à 157°, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant, l'acide acétique et la benzine. Les agents réducteurs le transforment en éthylène-diphényldiamine.

Diéthyléthylène-diphényldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{24}Az^2 = (C^4H^4)^2.C^{28}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{24}Az^2 = C^2H^4.(Az.C^6H^5.C^2H^5)^2$.

Obtenue par Hofmann en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éthylène-diphényldiamine et en décomposant l'iodure ainsi formé par la potasse caustique.

C'est un corps cristallisé qui fond à 70°.

L'*iodure* est en cristaux prismatiques peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*, qui cristallise en aiguilles, a pour formule

$$C^{36}H^{24}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

DIÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^2 = (C^4H^2)^2[(C^{12}H^4)^2Az^2H^6]$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^2 = (C^2H^4)^2.(Az.C^6H^5)^2$.

Lorsqu'on chauffe 2 volumes d'aniline avec 1 volume de bromure d'éthylène,

à la température de 100°, on obtient par le refroidissement une masse cristalline qui est formée de bromhydrate d'aniline et de trois bases isomériques, répondant à la formule

$$(C^4H^2)(C^{12}H^4).AzH^3.$$

Ces trois corps diffèrent par leur solubilité dans l'alcool; celle qui est insoluble paraît représenter un polymère, un *triéthylène-triphényltriamine*,

$$(C^4H^2)^3(C^{12}H^4)^3.Az^3H^9.$$

La seconde, qui est peu soluble, forme la majeure partie du produit de la réaction ; c'est la *diéthylène-diphényldiamine*. La troisième, qui est très soluble dans l'alcool, est probablement l'*éthylène-phénylamine*,

$$(C^4H^2)(C^{12}H^4)AzH^3.$$

En distillant avec de l'eau le produit de la réaction, on entraîne l'aniline et le bromure non décomposé, on met les bases en liberté par la soude, on lave à l'eau, puis on fait bouillir avec de l'eau pour enlever les dernières traces d'aniline; enfin, on traite le résidu par l'alcool bouillant, qui dissout les deux dernières bases et laisse seulement déposer la diéthylène-diphénylamine par le refroidissement.

D'après Morley, on obtient un meilleur rendement en chauffant en tubes scellés, vers 120°, un mélange de bromure d'éthylène et d'éthylène-diphényldiamine.

La diéthylène-diphényldiamine est en aiguilles blanches, nacrées, sans odeur ni saveur ; elle fond à 157° et distille au-dessus de 300°. Insoluble dans l'eau froide, elle se dissout un peu dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Elle fixe directement une molécule d'iodure de méthyle pour former l'iodure d'une base ammoniée, qui n'est plus susceptible de s'unir à une seconde molécule d'iodure.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{18}Az^2.2HCl,$$

est un sel bien cristallisé, qui précipite en jaune les chlorures d'or et de platine.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{32}H^{18}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Le *nitrate* et le *sulfate* sont des sels bien cristallisés.

Le bromure d'éthylène ne réagit plus sur la diéthylène-diphényldiamine, même à 150°. Les iodures de méthyle et d'éthyle s'y unissent directement 100°.

L'*iodure de méthyldiéthylène-diphénylammonium*,

$$C^{32}H^{18}Az^2.C^2H^3I,$$

peut être purifié par cristallisation dans l'eau chaude ; il est alors sous forme d'une poudre jaune, qu'on peut chauffer à 100°, sans lui faire subir d'altération. En présence de l'eau et de l'oxyde d'argent, il donne une solution très alcaline qui renferme l'hydrate d'une base ammoniée dont le *chloroplatinate*,

$$(C^{32}H^{18}Az^2.C^2H^3Cl)^2Pt^2Cl^4,$$

est un précipité amorphe, d'un jaune clair.

Le *dérivé éthylique*,

$$C^{32}H^{18}Az^2C^4H^5I,$$

en atomes,

$$C^{18}H^{25}Az^2I = (C^2H^4)^2(Az.C^6H^4)^2.C^2H^5I,$$

cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 100°, qui se comportent avec l'oxyde d'argent comme le corps précédent (Hofmann).

Le corps décrit par Natanson sous le nom de *vinylaniline*, obtenu par l'action du chlorure d'éthylène sur l'aniline, ne paraît être autre chose que la diéthylène-diphényldiamine.

Dinitrosodiéthylène-diphényldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{16}(AzO^2)^2Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{16}Az^4O^2 = (C^2H^4)^2[Az.C^6H^4(AzO)]^2$.

On dissout 1 partie de la base dans 20 parties d'acide chlorhydrique étendu de 700 parties d'eau ; on ajoute ensuite 1 partie de nitrite de sodium dissous dans l'eau. On filtre après une demi-heure pour séparer une matière résineuse qui prend naissance, et on précipite le dérivé nitrosé par le carbonate d'ammoniaque ; on le purifie par cristallisation dans un mélange formé de 2 parties d'alcool pour 1 partie d'acétone (Morley).

La dinitrosodiéthylène-diphényldiamine cristallise en aiguilles courtes, noirâtres, inaltérables par la lessive de soude. Chauffée graduellement, elle se fonce en couleur et paraît se décomposer vers 180°.

Réduite à une douce chaleur par l'étain et l'acide chlorhydrique, le métal étant enlevé par l'hydrogène sulfuré, elle fournit par neutralisation de la liqueur filtrée une base nouvelle sous forme de petites tables brillantes, fusibles à 221°. Cette base est une tétramine, la *diéthylène-diphénylène-tétramine*, $C^{32}H^{20}Az^4$, en atomes :

$$C^{16}H^{20}Az^4 = (C^2H^4)^2(Az.C^6H^4.AzH^2)^2.$$

Ce dérivé est peu soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine ; il donne avec

ces véhicules des solutés qui se colorent en rose à l'air. Il forme des sels qui prennent avec le perchlorure de fer une coloration violette (Morley).

OXYPROPYLÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{18}Az^2 = C^6H^2(H^2O^2)(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{18}Az^2 = CH.OH[CH^2.AzH.C^6H^5]^2$.

Claus a obtenu cette base en chauffant pendant 15 à 20 heures, à 120-130°, une molécule de dichlorhydrine avec 4 molécules d'aniline. Les acides étendus mettent de l'aniline en liberté. En chauffant le mélange d'aniline et de chlorhydrine, il se forme plusieurs produits, notamment une diamine (H. Schiff).

MÉTHÉNYL-DIPHÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^2 = CH(Az.C^6H^5)(AzH.C^6H^5)$.

Syn. : *Méthényl-diphényl-diamine.*

On l'obtient en faisant bouillir avec l'aniline le benzonitrile ou encore l'acide formique (Weith).

Wallach dirige un courant d'acide chlorhydrique dans la formanilide fondue à 100°. Le produit, qui se solidifie en partie, est soluble dans l'eau chaude, et l'ammoniaque sépare du soluté une base qui cristallise dans l'alcool éthéré en longues aiguilles fusibles à 136°. C'est la diphénylméthényldiamine d'Hofmann ou diphénylformamidine. Lellemann l'a obtenue en faisant réagir l'éther chlorocarbonique sur la formanilide.

Cette base est susceptible de distiller en grande partie sans décomposition; mais elle se dédouble quand on la chauffe dans un courant d'acide sulfhydrique, à 140-150°, en aniline et thioformanilide (Bernthsen).

ÉTHÉNYL-PHÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^8H^{10}Az^2 = CH^3\text{-}C.(Az.C^6H^5).(AzH^2)$.

Base liquide, qui ne bout pas sans décomposition, et qu'on obtient en faisant réagir à 170° le chlorhydrate d'aniline sur l'acétonitrile.

Les sels cristallisent et se décomposent aisément (Bernthsen).

ÉTHÉNYL-DIPHÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^{2} = CH^{3}\text{-}C.(AzC^{6}H^{5})(AzHC^{6}H^{5})$.

Elle se forme dans l'action du trichlorure de phosphore sur l'aniline, en présence de l'acétanilide ou de corps qui peuvent l'engendrer, comme l'aniline et le chlorure d'acétyle :

$$3C^{12}H^{7}Az + 3C^{16}H^{9}AzO^{2} + PhCl^{3} = PhH^{3}O^{6} + 3HCl + 3C^{28}H^{14}Az^{2}.$$

Elle résulte donc de l'union de l'aniline avec l'acétaniline, moins les éléments de l'eau :

$$C^{16}H^{9}AzO^{2} + C^{12}H^{7}Az = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{14}Az^{2}.$$

Aussi se forme-t-il, lorsqu'on chauffe à 230-240°, un mélange d'acétonitrile et de chlorhydrate d'aniline (Bernthsen) ; ou bien de l'éthylisothioacétanilide avec du chlorhydrate d'aniline (Wallach et Bleibstren). On peut encore traiter à 100° l'acétanilide par le gaz chlorhydrique : l'action est très nette et la base se forme en abondance (Wallach).

Pour la préparer, on verse lentement 2 parties de trichlorure de phosphore dans un mélange refroidi de 3 parties d'aniline et 2 parties d'acide acétique ; on chauffe le liquide visqueux pendant 2 heures à 160°. On dissout ensuite le produit de la réaction dans l'eau bouillante, on laisse refroidir et on sépare la base libre par la soude ; on lave le précipité et on le fait cristalliser dans l'alcool.

L'éthényl-diphényldiamine cristallise en belles lames blanches, fusibles à 137°, volatiles sans décomposition à une température plus élevée. A peine soluble dans l'eau, un peu mieux dans l'alcool froid, elle se dissout aisément dans l'alcool bouillant, l'éther et les acides.

Le *nitrate*,

$$C^{28}H^{14}Az^{2}.AzHO^{6},$$

se précipite sous forme d'un liquide huileux, qui ne tarde pas à se solidifier.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{28}H^{14}Az^{2}.HCl)^{2}.Pt^{2}Cl^{4},$$

est un précipité cristallin, peu soluble.

Chauffée pendant quelques heures avec de l'éther éthyliodhydrique, l'éthényl-diphényldiamine fournit l'iodhydrate de l'*éthényléthyl-diphényldiamine*, que le chlorure d'argent transforme en chlorhydrate.

La base, isolée par la soude, est sous forme d'une huile épaisse, qui s'unit directement à 100° avec l'iodure de méthyle pour donner des cristaux d'*éthé-*

nylméthyléthyl-diphényldiamine. L'hydrate de cet ammonium est très alcalin et soluble dans l'eau.

La potasse fondante attaque à peine l'éthénylphényldiamine. L'acide sulfurique concentré la dédouble en acide acétique et acide sulfanilique :

$$C^{28}H^{14}Az^{2} + 2S^{2}H^{2}O^{8} = C^{4}H^{4}O^{4} + 2(C^{12}H^{7}Az.S^{2}O^{6}).$$

Lorsqu'on traite un mélange de méthylaniline et d'acide acétique par le protochlorure de phosphore, on obtient le chlorure d'un ammonium dont l'hydrate, très alcalin, est soluble dans l'eau.

Dibrométhényl-diphénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Br^{2}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Br^{2}Az^{2} = CH^{3}\text{-}C.Az^{2}{}_{(1)}(C^{6}H^{4}Br)^{2}{}_{(4)}$.

On l'obtient en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur un mélange de p-bromaniline et d'acide acétique.

Ses sels sont cristallisables.

Dinitro-éthényl-diphénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}(AzO^{4})^{2}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}(AzO^{2})^{2}Az^{2} = CH^{3}\text{-}C.Az^{2}H.[C^{6}H^{4}(AzO^{2})]^{2}$.

Elle se forme en attaquant l'amidine par l'acide azotique fumant ; en précipitant la solution par l'eau, on obtient une poudre qui se décompose à 182°, sans fondre, et que les acides dédoublent avec mise en liberté de p-nitraniline.

Éthénylisodiphénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^{2} = CH^{3}\text{-}C(AzH)Az(C^{6}H^{5})^{2}$.

On la prépare en chauffant à 140-150° l'acétonitrile et le chlorhydrate de diphénylamine (Bernthsen).

C'est une base forte dont les cristaux clinorhombiques fondent à 62-63°. Ses sels sont cristallisables.

Le *chlorhydrate*, chauffé à 230-250°, donne une base nouvelle, $C^{28}H^{11}Az$, ainsi que du chlorhydrate d'ammoniaque (Bernthsen).

Benzényl-diphényldiamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{16}Az^2 = C^6H^5\text{-}C.AzC^6H^5.AzHC^6H^5$.

Cette base a été signalée par Gerhardt en 1858, comme résultant de l'action de l'aniline sur le chlorure de benzanilidyle :

$$C^{12}H^7Az + Cl.Az(C^{14}H^5)(C^{12}H^5) = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^5 \\ (C^{12}H^5)^2 + HCl. \\ H \end{array} \right.$$

Il faut chauffer le chlorure avec un excès d'aniline ; l'acide chlorhydrique se dégage et la masse se solidifie bientôt complètement. Si l'on fait usage d'un excès de chlorure, l'odeur de l'hydrate de phényle se manifeste, lorsqu'on reprend le mélange épais par la potasse bouillante. La solution potassique précipite abondamment par l'acide chlorhydrique; le précipité, repris par l'eau bouillante, se sépare par un refroidissement lent sous forme de longues aiguilles incolores, qui se colorent en violet par les persels de fer et qui présentent le point de fusion de l'acide salicylique :

$$C^{38}H^{16}Az^2 + KHO^2 + 4H^2O^2 = 2AzH^3 + 2C^{12}H^6O^2 + C^{14}H^5KO^6 + H^2.$$

La benzényl-diphényldiamidine a été obtenue par Limpricht en faisant réagir des dissolutions éthérées d'aniline et de chlorobenzol monochloré, $C^{14}H^5Cl^3$. En distillant l'éther, il se produit une vive réaction et il reste une masse rougeâtre formée de chlorhydrate d'aniline et de chlorhydrate de la base :

$$C^{14}H^5Cl^3 + 4C^{12}H^7Az = 2(C^{12}H^7Az.HCl) + HCl.Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^5 \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H \end{array} \right.$$

Après un lavage à l'éther, on enlève le sel d'aniline par l'alcool absolu froid, on dissout ensuite le résidu dans l'alcool absolu bouillant.

Par le refroidissement, il se dépose un chlorhydrate en petites aiguilles incolores, insolubles dans l'éther, ayant pour formule

$$C^{38}H^{16}Az^2.HCl.$$

La solution alcoolique de ce sel, ne précipite pas par le chlorure platinique; mais si le liquide est concentré, il se dépose de petites aiguilles jaunes groupées en mamelons. En ajoutant au soluté alcoolique une lessive de soude, il se sépare une masse cristalline, qui cristallise dans l'alcool en petits prismes. C'est la base libre, très soluble dans l'éther, fusible à 142°, donnant un sulfate sirupeux et un azotate cristallisé (Limpricht).

La benzényl-diphényldiamine a été obtenue par Hofmann en faisant réagir

deux molécules de trichlorure de phosphore sur un mélange refroidi de 3 molécules d'acide benzoïque et de 6 molécules d'aniline; on chauffe ensuite pendant 2 heures à 150°. On obtient une masse visqueuse, soluble dans l'eau; traitée par la soude, elle fournit un précipité cristallin, à peine soluble dans l'eau, qu'on fait cristalliser dans l'alcool. C'est une base faible, qui cristallise en aiguilles fines et satinées (Hofmann).

Enfin, d'après Dœbner, on prépare facilement la benzényl-diphényldiamine en faisant réagir directement sur l'aniline le chlorure de benzényle ou phénylchloroforme, $C^2(C^{12}H^5)Cl^3$, la réaction ayant toujours lieu entre une molécule de ce dernier corps et deux molécules d'aniline avec élimination de HCl; elle se forme encore lorsqu'on emploie une solution d'aniline dans l'acide acétique cristallisable, en présence du chlorure de zinc.

La base libre fond à 144°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{38}H^{16}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles jaunes.

Le *picrate*,

$$C^{38}H^{16}Az^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est précipité d'une solution alcoolique en aiguilles jaunes.

A 150°, la benzényldiphénylamidine est dédoublée par l'acide chlorhydrique en acide benzoïque et en aniline (Dœbner).

ÉTHYLIDÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^2 = C^4H^2(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^2 = (C^2H^4)(C^6H^5)^2Az^2H^2$.

Cette base, isomérique avec l'éthylène-diphényldiamine, prend naissance, en même temps que la base diéthylidénique, dans la réaction de l'aniline sur l'aldéhyde éthylique :

$$C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^4H^2(C^{12}H^7Az)^2.$$

$$2C^4H^4O^2 + 2C^{12}H^7Az = 2H^2O^2 + (C^4H^2)^2(C^{12}H^7Az)^2.$$

Lorsqu'on ajoute de l'aldéhyde à l'aniline, le mélange s'échauffe et brunit; il faut donc opérer dans un mélange réfrigérant, le produit restant seulement jaune clair. Après la réaction, on décante l'eau formée, on enlève l'aniline par des lavages à l'acide acétique, on sèche le résidu sur l'acide acétique, puis on le dissout dans l'alcool éthéré et on évapore la solution, en portant

finalement la température à 100-110°. On obtient ainsi une masse rouge, élastique, contenant les deux diamines éthylidéniques, qu'on sépare par l'alcool bouillant.

L'éthylidène-diphényldiamine, qui est peu soluble, cristallise par le refroidissement en petits agrégats sphériques, légèrement jaunâtres, rougissant à l'air.

Elle s'unit aux acides énergiques pour former des sels incristallisables, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Elle se combine également avec l'iodure éthylique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{16}Az^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

est un corps cristallin, d'un rouge jaunâtre, insoluble dans l'eau et soluble en petite quantité dans l'alcool.

Le *chloromercurate*,

$$C^{28}H^{16}Az^{2}.HCl.HgCl,$$

est sous forme d'un précipité cristallin, jaunâtre. Il commence à fondre vers 130°, se colore en rouge et perd son acide chlorhydrique, en laissant pour résidu le composé

$$C^{28}H^{16}Az^{2}HgCl.$$

Éthylidène-diphényldiamine trichlorée.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}Cl^{3}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Cl^{3}Az^{2} = (CHCl^{3})(C^{6}H^{5})^{2}Az^{2}H^{2}$.

L'aniline réagit vivement sur le chloral; en ajoutant de l'alcool, au produit de la réaction, on obtient par le refroidissement la diamine en beaux cristaux, insolubles dans l'eau.

Elle se dissout dans les acides, mais en se décomposant, avec régénération d'aniline. Elle est insoluble dans les alcalis, qui la dédoublent à chaud, avec production d'une odeur analogue à celle du cyanure de phényle. Sa solution chlorhydrique donne avec le chlorure de platine de grandes lames brillantes.

Elle fond à 100-101°, en se décomposant; la décomposition est complète à 150°.

Le gaz chlorhydrique décompose sa solution benzinique en chlorhydrate d'aniline, avec production d'une huile dense et limpide.

Bouillie avec de l'eau, de l'alcool, une solution alcoolique de potasse, elle dégage l'odeur des isonitriles, sans production sensible de chloroforme (Wallach).

Diéthylidène-diphényldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^2 = (C^4H^2)^2(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^2 = (C^2H^4)^2(C^6H^5)^2Az^2$.

On la rencontre dans le soluté alcoolique qui laisse déposer la base monoéthylidénique. En évaporant l'alcool, il reste une masse rougeâtre, résineuse, incristallisable. On l'obtient encore :

1° Lorsqu'on traite le chlorure d'éthylidène par l'aniline, vers 150-170° :

$$2C^4H^2(H^2Cl^2) + (C^{12}H^7Az)^4 = (C^4H^2)^2(C^{12}H^7Az)^2 + 2(C^{12}H^7Az.HCl);$$

2° En prenant pour point de départ l'oxychlorure d'éthylidène,

$$(C^4H^4Cl)^2O^2;$$

3° Dans la décomposition, par l'alcool chaud, de la combinaison de l'aniline avec l'acide sulfureux et l'aldéhyde :

$$C^{12}H^7Az.S^2O^4.C^4H^4O^2.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{18}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est un précipité orangé, cristallin.

Le *chloromercurate*,

$$C^{32}H^{18}Az^2.2HgCl,$$

est sous forme d'un précipité jaune, floconneux.
La base libre fixe directement l'iodure d'éthyle (H. Schiff).

Éthylidène-diéthyldiphényldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{24}Az^2 = C^4(C^4H^5)^2(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{24}Az^2 = (C^2H^4)(C^2H^5)^2(C^6H^5)^2Az^2$.

Elle se forme lorsqu'on fait réagir l'aldéhyde sur l'éthylaniline.
C'est un liquide épais, amer, donnant avec les acides forts des sels décomposables par l'eau (Schiff).

Le *chloroplatinate* a pour formule,

$$C^{36}H^{24}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

AMÉNYL-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{17}H^{20}Az^2 = (C^5H^9)(C^6H^5)^2H.Az^2$.

Syn. : *Quintényl-diphényldiamine.*

On la prépare en chauffant à 150° un mélange de 3 molécules d'acide valérique, 6 molécules d'aniline et 2 molécules de trichlorure de phosphore; on dissout la masse dans l'eau, on ajoute une lessive de soude et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. Comme on le voit, la réaction est comparable à celle qui fournit l'éthylène-diphényldiamine.

La base est en cristaux, fusibles à 111°, peu solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* est en tables rhombiques, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool (Hofmann).

DIALLYLIDÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{18}Az^2 = (C^6H^2)^2(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $(C^3H^4)^2(C^6H^5)^2Az^2$.

L'acroléine réagit vivement sur l'aniline, avec séparation des éléments de l'eau et formation d'une phényldiamine :

$$2C^6H^4O^2 + 2C^{12}H^7Az = 2H^2O^2 + (C^6H^2)^2(C^{12}H^7Az)^2.$$

La diallylidène-diphényldiamine est une poudre jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Ses sels sont incristallisables (H. Schiff).

Le *chlorhydrate* précipite les chlorures de mercure et de platine.

Le *chloroplatinate* a pour formule :

$$C^{36}H^{18}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

DIAMYLIDÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{30}Az^2 = (C^{10}H^8)^2(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{22}H^{30}Az^2 = (C^5H^{10})^2(C^6H^5)^2Az^2$.

Un mélange équimoléculaire d'aniline et d'aldéhyde valérique fournit une masse dense, qu'on débarrasse d'aniline en excès par l'acide acétique dilué,

puis qu'on lave à l'eau et qu'on dessèche au bain-marie. Le résidu jaunâtre, dense et amer, constitue la diamylidène-diphényldiamine :

$$2\,C^{12}H^7Az + 2\,C^{10}H^{10}O^2 = 2\,H^2O^2 + \left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^{10}H^{10} \end{matrix}\right\} (C^{12}H^7Az)^2.$$

Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle ne se combine pas aux acides et n'engendre pas de chloroplatinate; par contre, elle s'unit directement aux éthers iodhydrique et bromhydrique (Hugo Schiff).

DIBENZYLIDÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^{52}H^{22}Az^2 = (C^{14}H^4)^2(C^{12}H^7Az)^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{26}H^{22}Az^2 = (C^7H^6)^2(C^6H^5)^2Az^2. \end{matrix} \right.$$

Ce dérivé a été obtenu par Laurent et Gerhardt, en 1850, en chauffant légèrement un mélange à volumes égaux d'aniline et d'essence d'amandes amères, préalablement desséchée; il se sépare de l'eau et le liquide ne tarde pas à se prendre en masse; on purifie le produit par expression et cristallisation dans l'alcool.

La dibenzylidène-diphényldiamine est en paillettes brillantes, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle est facilement fusible et distille sans altération à une température élevée; toutefois, suivant Schiff, une partie se décompose dans ce cas. Lorsqu'on la conserve pendant longtemps, ou mieux lorsqu'on la chauffe pendant dix heures vers 200°, elle subit une transformation isomérique et se convertit en uue substance beaucoup plus soluble, difficilement cristallisable, pouvant donner avec les acides des sels peu solubles dans l'eau et dans l'alcool; le chlorhydrate précipite les chlorures de mercure et de platine, ce dernier donnant un chloroplatinate ayant pour formule :

$$C^{52}H^{22}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

Quant à la dibenzylidène-diamine, elle ne paraît pas jouir de propriétés basiques : l'acide acétique la rend fluide, sans la dissoudre; l'acide chlorhydrique concentré la dissout à chaud, tandis que l'acide sulfurique, après dissolution, la dédouble en aldéhyde benzylique et en sulfate d'aniline; même dédoublement avec l'acide azotique. La potasse bouillante l'attaque à peine; avec le brome, il y a formation de tribromaniline.

Chauffée au bain-marie avec de l'iodure d'éthyle, elle fournit une masse rouge qui est soluble à chaud dans l'alcool; décolorée par le noir animal, cette solution laisse à l'évaporation une masse résineuse, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, constituant un iodure que l'oxyde d'argent transforme en une nouvelle matière résineuse, dont la solution alcoolique jouit de propriétés alcalines (Borodine). D'après Schiff, le composé éthylique de Borodine, corps assez mal défini du reste, n'existe pas.

D'après Schiff, la dibenzylidène-diphényldiamine paraît prendre naissance lorsqu'on chauffe l'aniline à 200° avec la benzoïne.

En traitant l'éthylaniline par le chlorure de benzoyle, on obtient la *benzylidène-diéthylphényldiamine*, $C^{46}H^{26}Az^2$, en atomes,

$$(C^7H^6)(C^2H^5)^2(C^6H^5)^2Az^2.$$

C'est une substance amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, se combinant seulement avec le chlorure métallique. Le chloroplatinate, par exemple, a pour formule,

$$C^{46}H^{26}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

BENZYLIDÈNE-DIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{18}Az^2 = (C^{14}H^4)(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{18}Az^2$.

Syn. : *Diamidotriphénylméthane.*

Sous le nom de diamidotriphénylméthane, Fischer a décrit une amine qui dérive de l'union de deux molécules d'aniline avec une seule molécule d'aldéhyde benzoïque, moins les éléments d'une molécule d'eau :

$$C^{14}H^6O^2 + 2C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^{14}H^4(C^{12}H^7Az)^2.$$

Pour préparer cette base, on ajoute une molécule d'essence d'amandes amères à deux molécules de chlorhydrate d'aniline, additionné de son poids de chlorure de zinc et d'un peu d'eau. Après avoir chauffé le mélange à 140°, on l'épuise par de l'acide acétique étendu, on sursature le soluté par la soude et on agite avec de l'éther, puis on enlève de nouveau les bases dissoutes dans l'éther par l'acide acétique faible. La base nouvelle est précipitée de cette solution par un alcali, avec de l'aniline, qu'on chasse par la vapeur d'eau.

La diamidotriphénylméthane est cristallisable. Traitée par l'iodure de méthyle, elle fournit un dérivé tétraméthylé, identique avec celui qui résulte de l'action de la diméthylaniline (2 mol.) sur l'aldéhyde benzoïque (1 mol.). Elle est très sensible à l'action des oxydants; en solution acide, elle se colore peu à peu en rouge à l'air. Chauffé à 140°, son chlorhydrate fournit une matière colorante violette, analogue à la rosaniline.

Les autres aldéhydes, comme l'aldéhyde œnanthylique, les aldéhydes cinnamique, cuminique, salicylique, etc., fournissent avec l'aniline des diamines non basiques, analogues aux précédentes. C'est ainsi que l'aldéhyde œnanthylique engendre la *diœnanthylidène-diphényldiamine :*

$$2C^{14}H^{14}O^2 + 2C^{12}H^7Az = 2H^2O^2 + \left.\begin{matrix}C^{14}H^{12}\\C^{14}H^{12}\end{matrix}\right\}(C^{12}H^7Az)^2.$$

2° Phényltriamines et phényltétramines.

On n'a signalé jusqu'ici qu'un petit nombre de triamines et de tétramines dérivant de l'aniline. On pourrait y ranger les phénylguanidines, et peut-être la triéthylène-triphényltriamine, dont on a parlé plus haut, ainsi que la *cyaniline*, produit d'addition qu'on peut considérer comme une tétramine.

ACÉTYLÈNE-TRIPHÉNYLTRIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{19}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{20}H^{19}Az^{3} = C^{2}H^{2}.(Az.C^{6}H^{5})^{3}.H^{2}$.

Ce dérivé a été obtenu par Sabanejew en ajoutant goutte à goutte de la potasse alcoolique dans un mélange formé de 1 molécule de perbromure d'acétylène et de 2 molécules d'aniline. La réaction terminée, on distille l'alcool, et on lave à l'eau le résidu, qu'on fait cristalliser dans 7 à 8 fois son poids d'alcool.

L'acétylène-triphényltriamine se présente alors sous forme d'aiguilles fusibles à 190°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Son soluté chlorhydrique donne avec le sublimé et le chlorure platinique des précipités amorphes, insolubles dans l'eau :

$$C^{40}H^{19}Az^{3}.HCl.3HgCl;$$
$$C^{40}H^{19}Az^{3}.HCl.PtCl^{2}.$$

DIACÉTYLÈNE-TÉTRAPHÉNYLTÉTRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{24}Az^{4}$.
Atom. . $C^{28}H^{24}Az^{4} = (C^{2}H^{2})^{2}.(C^{12}H^{5}Az)^{2}$.

H. Schiff a obtenu cette combinaison, à l'état cristallin, en mêlant des dissolutions alcooliques d'aniline et de glyoxal. Par une fusion prolongée, elle se transforme en un corps isomère, d'un rouge sombre, que l'acide azotique transforme en dérivés nitrés.

CYANILINE.

Formules { Équiv. . $C^{28}H^{14}Az^{4} = C^{4}Az^{2}(C^{12}H^{7}Az)^{2}$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^{4} = (CAz)^{2}.(C^{6}H^{7}Az)^{2}$.

Ce produit d'addition, qui a été découvert par Hofmann, s'obtient en faisant passer un courant de cyanogène dans l'aniline; le gaz s'absorbe avec dégage-

ment de chaleur; du jour au lendemain, l'odeur du cyanogène disparaît pour faire place à celle de l'acide cyanhydrique, et il se dépose un corps cristallin, plus ou moins coloré.

Il est préférable de saturer de cyanogène l'aniline disoute dans 5 à 6 fois son volume d'alcool et de purifier les cristaux qui se déposent, après des lavages à l'alcool froid, en les dissolvant dans l'acide sulfurique faible et en les précipitant par l'ammoniaque; on obtient un précipité jaune qu'on purifie facilement dans l'alcool bouillant.

La cyaniline pure est en cristaux incolores, argentés, fusibles à 210-220°, et se décomposant partiellement à la distillation, même dans un courant de vapeur d'eau; elle ne possède ni odeur ni saveur.

Elle est insoluble dans l'eau, fort peu dans les dissolvants usuels, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, les essences et les huiles grasses; tous ces solutés sont neutres aux réactifs colorés. Elle se dissout dans les acides en formant des solutés qui ne donnent pas de réactions colorées avec les oxydants, ni avec le bois de sapin.

Chauffée au-dessus de son point d'ébullition, elle fournit de l'aniline et du cyanure d'ammonium.

Le brome l'attaque vivement et la transforme finalement en tribromaniline.

La potasse caustique, aqueuse ou alcoolique est sans action sur elle; avec la potasse fondante, on obtient de l'aniline, de l'ammoniaque, de l'hydrogène et du carbonate de potassium.

Lorsqu'on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, il se dépose par évaporation des cristaux de chlorure d'ammonium, de chlorhydrate d'aniline, de phényloxamide de diphényloxamide et d'oxamide, produits de dédoublement qui résultent de la fixation des éléments de l'eau sur la cyaniline.

Avec l'acide sulfurique concentré, la dissolution violette dégage à une douce chaleur un mélange à volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, mêlé à de l'acide sulfureux; après le refroidissement, il se dépose de l'acide sulfanilique et du sulfate d'ammonium.

La cyaniline est une base diacide dont les sels sont facilement altérables; on ne peut les obtenir au moyen du cyanogène et des sels d'aniline.

Le *chlorhydrate de cyaniline*,

$$C^{28}H^{14}Az^{4}.2HCl,$$

s'obtient en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant; on filtre et on ajoute au liquide filtré son volume d'acide chlorhydrique concentré.

Il est en cristaux incolores, inaltérables dans l'air sec; à l'air humide, il s'altère et devient insoluble dans l'eau.

L'eau et l'alcool le dissolvent aisément, l'acide chlorhydrique moins facilement. La solution aqueuse, qui possède une saveur douceâtre, se décompose par évaporation, comme il a été dit ci-dessus.

Le *bromhydrate*,

$$C^{28}H^{14}Az^4 . 2HBr,$$

se prépare comme le sel précédent, auquel il ressemble complètement.

Le *chloraurate*,

$$C^{28}H^{14}Az^4 . 2HCl . 2Au^2Cl^3,$$

est un précipité orangé.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{14}Az^4 . 2HCl . Pt^2Cl^4,$$

se prépare en ajoutant à une solution concentrée de cyaniline dans l'acide chlorhydrique bouillant une solution également concentrée de chlorure platinique. Par le refroidissement, il se dépose en belles aiguilles orangées, solubles dans l'eau et dans l'alcool; mais ces solutions ne peuvent plus, par concentration, le fournir de nouveau à l'état cristallisé, car il se décompose alors en chloroplatinates d'aniline et d'ammonium.

L'*iodhydrate* ressemble au chlorhydrate. Il s'altère promptement à l'air, avec mise en liberté d'iode.

Le *nitrate*,

$$C^{28}H^{14}Az^4 . 2AzO^6H,$$

s'obtient en dissolvant la base libre dans l'acide nitrique étendu et bouillant.
Il est en aiguilles incolores, qu'on peut faire cristalliser dans l'eau bouillante; il est peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'alcool et dans l'éther.

L'*argentonitrate* est un sel cristallisable.

Le *sulfate* et l'*oxalate* sont des sels fort solubles, dont les solutés s'altèrent à l'évaporation.
En étudiant de plus près l'action du cyanogène sur l'aniline, Hofmann a vu qu'il se forme, en outre, une substance rouge, cristalline, qui se présente après purification, en beaux cristaux à] reflets violets. C'est une base monoacide, dont le chlorhydrate,

$$C^{42}H^{17}Az^5 . HCl,$$

est un corps qui cristallise en aiguilles.
On peut envisager cette nouvelle base comme une addition de cyanogène et de triphénylguanidine,

$$C^{42}H^{17}Az^5 = C^4Az^2 + C^{38}H^{17}Az^3.$$

Chauffée pendant longtemps avec de l'alcool étendu, elle se dédouble en ammoniaque, aniline et acide diphénylparabanique; si on opère en présence de

l'acide chlorhydrique, l'acide diphénylparabanique se scinde lui-même en ammoniaque, aniline, acides carbonique et oxalique,

$$C^{42}H^{17}Az^{5} + 6H^{2}O^{2} = 2AzH^{3} + 3\,C^{12}H^{7}Az + C^{2}O^{4} + C^{4}H^{2}O^{8}.$$

On obtient une base, isomère avec la précédente, par l'action directe du cyanogène sur le triphénylguanidine. Au contact de l'acide chlorhydrique, elle jaunit et se transforme finalement en une belle substance cristalline jaune, *oxalyl-triphénylguanidine*,

$$C^{42}H^{15}Az^{3}O^{4},$$

corps qui se dédouble d'ailleurs aisément en aniline et en acide diphénylparabanique (Hofmann).

CHAPITRE IV

DÉRIVÉS DIAZOÏQUES DE L'ANILINE

Lorsqu'on fait réagir l'acide azoteux sur l'aniline, on obtient, comme premier produit de la réaction, un premier dérivé, le *diazoamidobenzol*, $C^{24}H^{11}Az^3$, corps qui prend naissance d'après la réaction suivante :

$$2\,C^{12}H^7Az + AzO^4H = 2\,H^2O^2 + C^{24}H^{11}Az^3.$$

Ce composé, sous l'influence d'un excès de réactif, se transforme en *diazobenzol*, $C^{12}H^4Az^2$:

$$C^{24}H^{11}Az^3 + AzO^4H = 2\,H^2O^2 + 2\,C^{12}H^4Az^2.$$

D'après leurs formules brutes, ces deux dérivés azoïques peuvent être considérés comme dérivant de l'aniline par substitution d'un équivalent d'azote à trois équivalents d'hydrogène, de deux molécules d'aniline dans le premier cas, et d'une molécule seulement dans le second.

P. Griess, qui a surtout étudié ces dérivés, a proposé de représenter le diazobenzol par les formules atomiques suivantes :

$$\underbrace{C^6H^4Az^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} Az \\ \| \\ Az \end{array} \right.}_{\text{Diazobenzol.}} \qquad \underbrace{C^{12}H^{11}Az^3 = C^6H^7Az.C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} Az \\ \| \\ Az \end{array} \right.}_{\text{Diazoamidobenzol.}}$$

Partant de ce fait que le diazobenzol ne paraît pas exister à l'état libre, ma seulement à l'état d'hydrate, Kékulé a proposé les deux formules suivantes :

$$\underbrace{C^6H^5.Az : Az.OH}_{\text{Hydrate de diazobenzol.}} \quad . \; . \; . \quad \underbrace{C^6H^5.Az : Az.AzH(C^6H^5).}_{\text{Diazoamidobenzol.}}$$

Il admet que, dans les réactions si variées que le diazobenzol peut éprouver, le groupement

$$.Az : Az.OH$$

peut être remplacé par un élément ou un groupe monoatomique, H, Cl, Br, I, OH, etc.,

ce qui donne la benzine ou les *dérivés monosubstitués* de ce carbure d'hydrogène. De fait, on n'obtient jamais de *dérivés bisubstitués*.

DIAZOBENZOL

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2.H^2O^2$.
Atom. . . $C^6H^4Az^2.H^2O = C^6H^5.Az : Az.OH$.

Syn. : *Diazobenzide.* — *Diazobenzine.* — *Azophénylamine.* — *Azoaniline.*

Le nitrate de diazobenzol, qui a été découvert par P. Griess en 1860, prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on fait réagir directement l'acide azoteux sur le nitrate d'aniline :

$$C^{12}H^7Az.\ AzO^6H + AzO^4H = 2H^2O^2 + C^{12}H^4Az^2.\ AzO^6H;$$

2° En faisant réagir le même réactif sur le diazoamidobenzol, dissous dans l'éther et additionné d'acide azotique :

$$C^{24}H^{11}Az^3 + 2AzO^6H + AzO^4H = 2H^2O^2 + 2\,(C^{12}H^4Az^2.\ AzO^6H).$$

3° Lorsqu'on attaque le nitrate d'éthylaniline par l'acide azoteux :

$$C^{12}H^6(C^4H^5)Az.\ AzO^6H + AzO^4H = C^4H^4(H^2O^2) + H^2O^2 + C^{12}H^4Az^2.\ AzO^6H.$$

Pour le préparer, on fait passer un courant d'acide azoteux dans une bouillie aqueuse d'azotate d'aniline, maintenue à une température inférieure à 30°. En ajoutant au produit de la réaction de l'alcool, puis de l'éther, l'azotate se précipite en longues aiguilles incolores, qu'on lave à l'éther.

Dans cette opération, il ne faut pas que la température s'élève au-dessus de 30°, car on observe alors un dégagement tumultueux d'azote. C'est un sel très explosif, qui ne doit être manié qu'avec de grandes précautions : les explosions qu'il occasionne sont d'une extrême violence, comparables à celles du fulminate de mercure et de l'iodure d'azote; elles sont provoquées par le frottement ou la percussion, aussi bien que par la chaleur. Si l'on veut retirer l'éther qui a été employé, il faut l'agiter d'abord avec de l'eau, pour enlever les dernières traces d'azotate, avant de le soumettre à la distillation.

Le nitrate de diazobenzol sert à préparer toutes les autres combinaisons du diazobenzol.

Lorsqu'on décompose la combinaison potassique,

$$C^{12}H^4Az^2.\ KHO^2,$$

par une quantité calculée d'acide acétique, il se précipite un liquide huileux, jaunâtre, dense, doué d'une odeur aromatique, qui dégage presque aussitôt de l'azote et laisse comme résidu une substance poisseuse d'un rouge brun. Ce

liquide huileux, qui n'a pu être analysé, est sans doute l'hydrate $C^{12}H^4Az^2.H^2O^2$. Sa décomposition est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur; elle s'effectue avec explosion, pour peu qu'on opère sur une quantité notable de produit. C'est donc un produit très instable, qui se différencie complètement sous ce rapport de son isomère, le *diazobenzolimide*, corps remarquable par sa stabilité.

Le diazobenzol se combine avec les acides et avec les bases. Les sels s'unissent directement avec l'aniline et avec les acides amidés pour donner du diazoamidobenzol et des combinaisons analogues, propriété dont on se rend aisément compte si l'on observe que, d'après son mode de formation, le diazobenzol est un corps incomplet. Il peut, en effet, fixer 2 ou 4 équivalents d'hydrogène, de brome, d'oxydes métalliques, d'hydracide et même d'oxacide :

Bromhydrate de diazobenzol	$C^{12}H^4Az^2, HBr$;
Bromure de bromhydrate de diazobenzol . . .	$C^{12}H^4Az^2.HBr.Br^2$;
Diazobenzol potassique	$C^{12}H^4Az^2.KHO^2$;
Sulfate de diazobenzol	$C^{12}H^4Az^2.S^2H^2O^8$, etc.

A la manière des autres dérivés diazoïques, il peut jouer, dans certaines circonstances, le rôle d'agent de déshydrogénation. C'est ainsi que le sulfate de diazobenzol, en présence de l'alcool, fournit à la fois de l'azote libre, de la benzine et de l'aldéhyde :

$$C^{12}H^4Az^2.S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2 = C^{12}H^{12} + Az^2 + C^4H^4O^2 + S^2H^2O^8.$$

Les hydracides en dégagent de l'azote et restent unis au résidu, ce qui fournit un produit de substitution de la benzine :

$$C^{12}H^4Az^2 + HI = Az^2 + C^{12}H^5I.$$

De même, en décomposant le chloroplatinate par la chaleur, on obtient la benzine monochlorée :

$$C^{12}H^4Az^2.HCl.PtCl^2 = Pt + Cl^2 + Az^2 + C^{12}H^5Cl.$$

Semblablement, le bromure de bromhydrate de diazobenzol engendre de la monobromobenzine :

$$C^{12}H^4Az^2.HBr.Br^2 = Br^2 + Az^2 + C^{12}H^5Br.$$

Une réaction analogue s'observe avec les éthers à hydracides :

$$C^{12}H^4Az^2.HBr + C^2H^5I = C^{12}H^5I + Az^2 + C^2H^5Br.$$

Combinaisons du diazobenzol avec les acides.

Bromhydrate de diazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{4}Az^{2}.HBr$.
Atom. . . $C^{6}H^{4}Az^{2}.HBr = C^{6}H^{5}.Az : AzBr$.

Syn. : *Bromhydrate de diazobenzine. — Bromure de diazobenzol.*

Lorsqu'on ajoute une solution éthérée de brome à une solution éthérée de diazoamidobenzol, il se dépose immédiatement des cristaux nacrés, incolores, qu'il faut laver rapidement à l'éther, et qu'on sèche dans un air sec, car l'humidité les décompose. L'éther contient de la tribromaniline :

$$C^{12}H^{7}Az.C^{12}H^{4}Az^{2} + 3Br^{2} = C^{12}H^{4}Az^{2}.HBr + C^{12}H^{4}Br^{3}Az + 2HBr.$$

Ce sel, qui possède une réaction acide, est aussi explosif que l'azotate. Il est très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il est peu stable et se décompose spontanément.

Le *bromoplatinate de diazobenzol*,

$$C^{12}H^{4}Az^{2}HBr.PtBr^{2},$$

est un précipité cristallin, jaune rougeâtre, qu'on obtient en ajoutant du bromure platinique à une solution aqueuse de nitrate de diazobenzol.

Chauffé avec du carbonate de sodium, il donne du platine, du brome, de l'azote et de la benzine monobromée :

$$C^{12}H^{4}Az^{2}.HBr.PtBr^{2} = Pt + Br^{2}. + Az^{2} + C^{12}H^{5}Br.$$

Le *bromure de bromhydrate de diazobenzol*,

$$C^{12}H^{4}Az^{2}.HBr.Br^{2},$$

en atomes,

$$C^{6}H^{5}Az^{2}Br^{3} = C^{6}H^{5}.AzBr.AzBr^{2},$$

s'obtient en additionnant une solution aqueuse d'azotate de diazobenzol d'acide bromhydrique contenant du brome libre. Il se sépare d'abord un peu de tribromophénol cristallisé, provenant d'une petite quantité de phénol formé par la décomposition du sel dans l'eau; en ajoutant un excès de solution bromée à la liqueur, séparée rapidement des cristaux, il se dépose un produit oléagineux, dense, qui ne tarde pas à se prendre en cristaux, après un lavage à l'éther.

Ce perbromure est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool. Un lavage prolongé à l'éther lui enlève deux équivalents de brome; au contact de l'eau, il se décompose rapidement. Sa solution alcoolique, évaporée dans le vide, le laisse déposer sous forme de cristaux tabulaires, jaunâtres. Chauffé seul, il détone faiblement; en solution alcoolique, ou avec du carbonate de sodium, afin d'éviter les explosions, il se décompose en brome, azote et benzine monobromée :

$$C^{12}H^4Az^2.HBr.Br^2 = Az^2 + Br^2 + C^{12}H^4(HBr).$$

L'ammoniaque aqueuse le transforme en *diazobenzolimide.*

L'acide sulfureux le convertit en sulfate de diazobenzol.

Chlorhydrate de diazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2.HCl.$
Atom. . . $C^6H^4Az^2.HCl = C^6H^5.Az : AzBr.$

On l'obtiendrait probablement comme le bromhydrate. Il reste en solution lorsqu'on traite le bromure par le chlorure d'argent. Il n'a pas été préparé à l'état solide.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^4Az^2.HCl.PtCl^2,$$

se prépare en ajoutant à l'azotate une solution chlorhydrique de chlorure platinique. Il se dépose sous forme de beaux cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau, encore moins dans l'alcool et dans l'éther. Il brunit à la longue et finit par se décomposer.

La chaleur le fait détoner; chauffé avec du carbonate de sodium, il se décompose comme le bromoplatinate, en donnant de la benzine monochlorée.

Le *chloraurate*,

$$C^{12}H^4Az^2.HCl.Au^2Cl^3,$$

est un précipité cristallin, jaune clair, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne, par le refroidissement, en lamelles brillantes d'un jaune d'or. Par une ébullition prolongée avec l'alcool, il se décompose.

Traité par l'hydrogène sulfuré, il donne du sulfure d'or, un corps de la formule $C^{12}H^6S^2$, de l'aniline et de l'ammoniaque, sans production de phénylène-diamine : en même temps, on observe un dégagement d'azote. Traité à sec par l'hydrogène sulfuré, il détone.

Cyanhydrate de diazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2(C^2AzH)^2$.
Atom. . . $C^6H^4Az^2(CAzH)^2 = C^6H^5.Az : AzCAz + CAzH$.

Lorsqu'on ajoute peu à peu une solution de sulfate ou d'azotate de diazobenzol dans une solution maintenue froide de cyanure de potassium, il se produit un trouble et il se dépose par l'agitation de petits cristaux d'un rouge orange. Ces cristaux s'altèrent rapidement si l'addition du sel se fait trop vite ou si le mélange n'est pas bien refroidi. Après avoir été lavés, on les dissout à une douce chaleur dans l'alcool tiède, véhicule qui les abandonne par le refroidissement en prismes durs, bruns, qui se résinifient lentement au contact des eaux mères. Ils fondent à 69°. Chauffés avec de l'eau, ils abandonnent de l'acide cyanhydrique; à la distillation, il passe une huile rougeâtre et il reste un résidu résinoïde, en même temps qu'une solution d'un rouge vineux, qui abandonne un sédiment cristallin par le refroidissement (Gabriel).

Le *cyanure de p-bromodiazobenzol*,

$$C^{12}H^3BrAz^2(C^2AzH)^2,$$

en atomes,

$$C^6H^4Br.Az : Az.CAz.HCAz,$$

se prépare comme le corps précédent, au moyen du nitrate de p-bromodiazobenzol.

C'est un produit cristallin, rouge brun, grenu, fusible à 127°,5, très altérable (Gabriel).

En faisant réagir l'acide ferricyanhydrique et l'acide nitroferrocyanhydrique sur le diazobenzol, Griess a obtenu : avec le premier acide un composé de la formule

$$(C^{12}H^4Az^2)^3.H^6(Fe^4C^{24}Az^{12});$$

avec le second, un corps ayant pour formule

$$(C^{12}H^4Az^2).H^2[Fe^2C^{10}H^3(AzO^2)] + H^2O^2.$$

Le diazobenzol engendre des combinaisons analogues avec l'acide permanganique (Griess). Tous ces corps sont très explosifs.

Azotate de diazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2.AzO^6H$.
Atom. . . $C^6H^4Az^2.AzO^3H = C^6H^5Az^2.AzO^3$.

Il cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, moins

facilement dans l'alcool, très peu dans l'éther, la benzine et le chloroforme. A l'air humide, il s'altère bientôt et donne finalement un produit soluble dans les alcalis. Il détone avec une extrême violence par le choc ou par la chaleur. A l'ébullition, sa solution aqueuse se décompose en phénol, azote et acide azotique :

$$C^{12}H^4Az^2.AzO^6H + H^2O^2 = C^{12}H^4(H^2O^2) + Az^2 + AzO^6H.$$

Avec l'alcool, le dédoublement est plus compliqué : une partie se scinde en azote, acide nitrique et phénol ; une autre en benzine et en azote, en même temps que l'alcool se change en aldéhyde.

La potasse, en solution concentrée, fournit le dérivé potassique du diazobenzol; avec une solution étendue, on observe bientôt un dégagement d'azote, et il se dépose un corps brun rouge, inaltérable par les alcalis, paraissant répondre à la formule $C^{48}H^{28}Az^2O^2$:

$$4C^{12}H^4Az^2.H^2O^2 = 3Az^2 + 3H^2O^2 + C^{48}H^{28}Az^2O^2.$$

Avec la potasse alcoolique, on obtient en outre de l'aldéhyde, de la benzine et du diphényle.

L'ammoniaque étendue engendre du diazo-amidobenzol et le même corps brun rougeâtre ; l'ammoniaque très concentrée donne une solution jaune, qui laisse déposer à l'évaporation spontanée des cristaux qu'on peut laver à l'eau, mais dont le soluté alcoolique ou éthéré laisse dégager des gaz. Ils sont insolubles dans l'eau et dans les acides étendus, solubles sans altération dans les alcalis. Leur analyse conduit à la formule

$$C^{24}H^{15}Az^5O^2.$$

D'ailleurs, les acides les dédoublent à chaud en phénol, azote et aniline :

$$C^{24}H^{15}Az^5O^2 = C^{12}H^6O^2 + C^{12}H^7Az + 2Az^2.$$

En solution aqueuse, le nitrate de diazobenzol se décompose lentement au contact du carbonate de baryum, avec production de gaz et dépôt d'une masse cristalline, d'un brun rougeâtre, contenant deux substances nouvelles, l'oxyazobenzol et le phénol-bidiazobenzol (Griess).

Le bisulfite de potassium convertit le nitrate de diazobenzol en hydro-diazobenzolsulfite de potassium.

Sulfate de diazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2.S^2H^2O^8$.
Atom. . . $C^6H^5Az^2.SO^4H$.

On l'obtient directement en faisant passer de l'acide azoteux dans une bouillie aqueuse de sulfate d'aniline. On le prépare plus facilement en traitant

par l'acide sulfurique, étendu du double de son volume d'eau, une solution aqueuse d'azotate de diazobenzol, avec la précaution d'empêcher le mélange de s'échauffer. En ajoutant trois volumes d'alcool, puis, de l'éther, il se précipite un liquide sirupeux, qu'on sépare de l'eau mère; on le traite de nouveau par l'alcool et l'éther, puis on dessèche dans le vide. On obtient finalement des cristaux qu'on lave à l'alcool absolu, qu'on reprend dans la plus petite quantité d'eau possible et qu'on précipite en dernier lieu par l'alcool et l'éther.

Il est très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse le dépose par une évaporation lente, en prismes incolores; une addition d'alcool et d'éther détermine la précipitation d'aiguilles blanches.

Il est plus stable que le nitrate. Toutefois, il détone vers 100° et brûle tranquillement sous l'influence du choc. A l'air, il attire l'humidité et se décompose. Il est acide aux réactifs colorés; on ne connaît pas le sel neutre correspondant.

Sa solution aqueuse se dédouble à chaud en phénol, acide sulfurique et azote :

$$C^{12}H^4Az^2.S^2H^2O^8 + H^2O^2 = Az^2 + S^2H^2O^8 + C^{12}H^4(H^2O^2).$$

Avec l'alcool, il donne de la benzine, de l'aldéhyde et de l'azote.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se transforme en acide phénoldisulfureux. L'acide iodhydrique en dégage de l'azote, et on isole une benzine iodée bouillant à 190°.

Sulfite potassique de diazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2.S^2HKO^6$.
Atom. . . $C^6H^5Az^2.SO^3K$.

Il prend naissance lorsqu'on précipite, au moyen de la potasse caustique, une solution de sulfite de potassium légèrement alcaline et additionnée, à froid, d'azotate de diazobenzol (Fischer).

Cristaux jaunes, qui déflagrent vivement à chaud.

Le *phénylsulfinate de diazobenzol*,

$$C^{12}H^4Az^2.S^2H(C^{12}H^5)O^4,$$

est en tables rhombiques, d'un jaune rougeâtre, insolubles dans l'eau, fondant à 75°-76°, mais en se décomposant.

Il se forme par double décomposition ou par oxydation du phénylbenzolsulfazide (Königs).

Chromate de diazobenzol.

Ce sel a été proposé par Griess et Caro comme un nouvel agent explosif, capable de remplacer le fulminate de mercure.

Pour le préparer industriellement, on ajoute à un équivalent de chlorhydrate d'aniline deux équivalents d'acide chlorhydrique; puis, par petites portions, un équivalent d'azotite de calcium, en solution concentrée. Lorsqu'il commence à se dégager de l'azote, on ajoute au produit de la réaction une solution concentrée d'un équivalent de bichromate de potassium, additionné d'un équivalent d'acide chlorhydrique : il se forme un précipité de chromate ou de chlorochromate de diazobenzol. Ce précipité recueilli, séché avec précaution a été proposé comme agent explosif.

Combinaisons du diazobenzol avec les bases.

Le diazobenzol s'unit non seulement aux acides, mais encore aux hydrates métalliques et aux métaux eux-mêmes. Ces combinaisons métalliques présentent l'instabilité des sels, à un degré moindre toutefois. Celles qui sont solubles sont en général cristallisables; les autres sont des précipités amorphes.

Diazobenzol potassique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2.KHO^2$.
Atom. . . $C^6H^5.Az:Az.OK$.

Il se prépare en ajoutant peu à peu un excès d'une solution très concentrée de potasse dans une solution saturée à froid d'azotate de diazobenzol : il se sépare un liquide jaune, dense, à odeur aromatique, qui se concrète par concentration en une masse cristalline, retenant de l'azotate de potasse et une matière rouge. On exprime cette masse entre deux plaques poreuses, on la reprend par l'alcool absolu et on évapore; on lave à l'éther, qui s'empare du composé rouge. On peut aussi précipiter par l'éther et reprendre par l'alcool,

Le diazobenzol potassique est en cristaux lamelleux, nacrés, à réaction alcaline, attirant l'acide carbonique de l'air. Une température de 130° le décompose brusquement. Son soluté aqueux jaunit peu à peu et laisse déposer un corps brun rouge.

Diazobenzol argentique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2.AgHO^2$.
Atom. . . $C^6H^5.Az:Az.OAg$.

Elle s'obtient en traitant une solution de la combinaison précédente par

l'azotate d'argent : il se forme un précipité blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique. A froid, ce corps est assez stable; à chaud, il détone violemment.

Le *diazobenzol mercurique*,

$$C^{12}H^4Az^2.Hg^2HO^2,$$

se prépare comme le précédent et lui ressemble.

Les *combinaisons barytique et calcique* sont cristallines et légèrement solubles dans l'eau.

Les *combinaisons zincique et plombique* sont blanches, insolubles, amorphes.

Tous ces composés deviennent rapidement rouges.

Les sels de magnésie ne donnent pas de précipité, même avec une dissolution très concentrée de diazobenzol potassique. Avec les sels de fer, on a un précipité jaune; les sels de cuivre donnent un précipité noir, qui devient rapidement vert.

Diazobenzoldiméthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2.(C^2H^2)^2AzH^3$.
Atom. . . $C^6H^5.Az:Az.Az(CH^3)^2$.

Cette combinaison se précipite sous forme d'un liquide huileux légèrement jaunâtre, lorsqu'on ajoute au nitrate de diazobenzol une solution aqueuse de diméthylamine.

Insoluble dans l'eau et dans les alcalis, elle se dissout aisément dans les acides, avec lesquels elle forme des sels peu stables, qui se décomposent à froid en phénol, azote et sel de diméthylamine.

Avec le chlorhydrate d'aniline, la décomposition a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^4Az^2.(C^2H^2)^2AzH^3 + C^{12}H^7Az.HCl = C^{24}H^{11}Az^3 + (C^2H^2)^2AzH^4,Cl.$$

La chaleur la décompose avec explosion (Baeyer et Jäger).

AZYLINES.

Lippmann et Tleisner ont donné le nom d'*azylines* à une série homologue de bases azotées dans lesquelles le groupe $(Az.Az)^{IV}$ remplace l'hydrogène du noyau benzénique, ayant par conséquent pour formule atomique,

$$R^2Az.C^6H^3:Az.Az:C^6H^5.AzR^2,$$

R étant un radical alcoolique quelconque.

On les obtient en faisant réagir l'acide azoteux sur les bases aromatiques tertiaires. Ce sont donc des composés analogues à la diazobenzyldiméthylamine.

Ce sont des matières colorantes rouges, cristallines, insolubles dans l'eau, solubles en pourpre dans l'acide chlorhydrique, en vert émeraude dans l'acide acétique. Leurs points de fusion sont d'autant plus bas qu'on s'élève davantage dans la série.

Elles forment des chlorures doubles, dont les cristaux présentent l'éclat des ailes de la cantharide.

Le chlorure stanneux, ainsi que l'acide iodhydrique et le phosphore, les transforment en dérivés hydrogénés incolores, peu stables, les acides minéraux les décomposent avec dégagement d'ammoniaque; les halogènes engendrent des produits de substitutions; enfin, les iodures alcooliques les changent en ammoniums quaternaires, tandis que l'acide nitreux produit des dérivés nitrosés, qui donnent la réaction de Liebermann avec le phénol et l'acide sulfurique.

La *diméthylaniline-azyline*,

$$C^{32}H^{18}Az^{4};$$

en atomes,

$$Az(CH^3)^2.C^6H^3 : Az.Az : C^6H^3.(CH^3)^2Az,$$

se prépare en faisant passer pendant 15 jours un courant de bioxyde d'azote dans une solution alcoolique de diméthylamine. Elle fond à 266°. (Frankland.)

Oxydée à froid par le permanganate de potassium, elle donne de l'acide carbonique et de l'acide oxalique.

Le *picrate* s'obtient en mélangeant des solutions benziniques de la base et d'acide picrique. Il est en aiguilles vertes, qui retiennent de l'eau de cristallisation.

La *diéthylaniline-azyline* se prépare comme le corps précédent.

Elle est en aiguilles rouges, solubles dans le chloroforme et dans l'alcool, surtout à chaud, fusibles à 170°.

Le *picrate* est en aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La *dipropylaniline-azyline* est en gros cristaux, fusibles à 90°.

Tandis que la *dibutylaniline-azyline* est en aiguilles fusibles à 158°, la *diamylaniline-azyline* fond à 115°.

Dérivés de substitution du diazobenzol.

Les produits de substitution du diazobenzol se préparent en faisant réagir l'acide azoteux sur les sels des anilines substituées; on suit exactement la marche indiquée pour le diazobenzol.

Ils cristallisent en général plus facilement et sont plus stables que les dérivés du diazobenzol, bien que leurs réactions soient les mêmes. Ils s'unissent direc-ement à l'aniline, aux anilines substituées et aux acides amidés.

DIAZOBROMOBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5BrAz^2.H^2O^2$.
Atom. . . $C^6H^4BrAz^2.OH$.

On le prépare au moyen de l'α-bromaniline. L'acide acétique le précipite de sa combinaison potassique sous forme d'aiguilles d'un jaune clair, qui se décomposent rapidement et détonent avec une extrême violence. L'éther le dissout en le décomposant.

Récemment préparé, il conserve la propriété de s'unir directement avec les acides et avec les bases.

L'*azotate de diazobromobenzol*,

$$C^{12}H^5BrAz^2.AzO^6H,$$

est en écailles ou en tables blanches, explosibles, très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Sa solution aqueuse, traitée par l'acide iodhydrique, donne de l'azote et une benzine bromo-iodée fusible à 90°,

$$C^{12}H^5BrAz^2.AzO^6H + HI = C^{12}H^4BrI + Az^2 + AzO^6H.$$

Le *bromhydrate de diazobromobenzol*,

$$C^{12}H^5BrAz^2.HBr,$$

se prépare par double décomposition, au moyen du sulfate et du bromure de baryum; ou encore, en ajoutant une solution éthérée de brome à une solution éthérée de diazoamidobromobenzol.

Il est en lamelles incolores, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther.

Le *perbromure*,

$$C^{12}H^5BrAz^2.Br^2.HBr,$$

s'obtient au moyen du brome en excès et du sel précédent.

Il est sous forme d'un précipité orangé, que l'alcool tiède abandonne en cristaux clinorhombiques.

Il est insoluble dans l'eau et ne se dissout qu'en petite quantité dans l'alcool et dans l'éther. Distillé avec du carbonate de sodium, il donne la benzine bibromée solide, fusible à 89°. L'ammoniaque le transforme en *diazobromobenzolimide*, $C^{12}H^4BrAz^3$.

Le *chloraurate*,

$$C^{12}H^5BrAz^2.HCl.Au^2Cl^3,$$

cristallise dans l'alcool tiède en lamelles jaunes.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^5BrAz^2.HCl.PtCl^2,$$

est en petits cristaux jaunes, inaltérables à 100°, fournissant à la distillation la benzine chlorobromée, $C^{12}H^4ClBr$, fusible à 65°.

Le *sulfate*,

$$C^{12}H^5BrAz^2.S^2H^2O^8,$$

se présente sous forme de beaux cristaux incolores, très solubles dans l'eau qui les abandonne à l'état cristallisé, insolubles dans l'éther.

L'eau bouillante le dédouble en bromophénol, azote et acide sulfurique :

$$C^{12}H^5BrAz^2.S^2H^2O^8 + H^2O^2 = C^{12}H^5BrO^2 + Az^2 + S^2H^2O^8.$$

Son soluté alcoolique fournit à chaud de la benzine bromée, de l'azote, de l'aldéhyde et de l'acide sulfurique.

Le *diazobromobenzol potassique*,

$$C^{12}H^5BrAz^2.KHO^2,$$

est en tables incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; l'éther détermine dans le soluté alcoolique un précipité gélatineux, et le nitrate d'argent un précipité blanc.

La β-*bromaniline* engendre également un dérivé diazoïque analogue au précédent.

DIAZODIBROMOBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^2Br^2Az^2.H^2O^2$.
Atom. . . $C^6H^3Br^2Az^2.OH$.

On obtient le nitrate de ce dérivé au moyen de l'α-dibromaniline et de l'acide azoteux.

C'est un corps qui détone par le choc ; il est en prismes blancs, solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^2Br^2Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est en lamelles d'un jaune orangé, peu solubles dans l'eau.

Le *perbromure*,

$$C^{12}H^{2}Br^{2}Az^{2}.Br^{2}.HBr,$$

cristallise en aiguilles soyeuses, que l'alcool transforme en benzine tribromée et que l'ammoniaque convertit en imide.

DIAZOCHLOROBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{5}ClAz^{2}.H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{6}H^{4}ClAz^{2}.OH$.

Précipité jaune citron, peu stable, dérivant de l'α-chloraniline (*parachloraniline*).

L'*azotate*,

$$C^{12}H^{5}ClAz^{2}.AzO^{6}H,$$

est en lamelles blanches, très solubles, que l'eau dédouble à chaud avec formation de chlorophénol.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{5}ClAz^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise en aiguilles jaunes, fournissant à la distillation une benzine dichlorée.

Le *perbromure*,

$$C^{12}H^{5}ClAz^{2}.HBr.Br^{2},$$

cristallise en prismes jaunes.

DIAZOÏODOBENZOL.

Griess a préparé les combinaisons suivantes en prenant pour point de départ l'α-iodaniline :

1° *Base libre*. — Précipité jaune explosif;

2° *Azotate*, $C^{12}H^{5}IAz^{2}.AzO^{6}H$. — Lamelles incolores, très solubles;

3° *Chloroplatinate*, $C^{12}H^{5}IAz^{2}.HCl.PtCl^{2}$. — Aiguilles jaunes et clair;

4° *Perbromure*, $C^{12}H^{5}IAz^{2}.HBr.Br^{2}$. — Lamelles d'un jaune citron, que l'alcool transforme à chaud en *benzine bromoïodée*, fusible à 90°, identique avec celle que fournit le diazobromobenzol;

5° *Sulfate*, $C^{12}H^{5}IAz^{4}.S^{2}H^{2}O^{8}$. — Lamelles blanches très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

DIAZONITROBENZOLS.

Deux diazonitrobenzols, correspondant aux anilines nitrées α et β, ont été préparés par Griess :

1° *α-diazonitrobenzol.*

Le *nitrate*,

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4})Az^{2}.AzO^{6}H,$$

cristallise en longues aiguilles, que l'acide iodhydrique transforme en *benzine iodonitrée* fusible à 171°,5, et les agents réducteurs en *α-iodaniline.*

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4})Az.HCl.PtCl^{2},$$

est en aiguilles ou en prismes jaunes, qui donnent à la distillation, avec du carbonate de sodium, la benzine chloronitrée fusible, à 83°.

Le *perbromure*,

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4})Az^{2}.HBr.Br^{2},$$

cristallise en prismes orangés, à peine solubles dans l'eau et dans l'éther, facilement solubles à chaud dans l'alcool. Avec l'alcool bouillant, il y a production de la benzine bromonitrée, fusible à 120°.

2° β-*diazonitrobenzol.*

Le *nitrate* est en prismes carrés, que l'acide iodhydrique transforme en *benzine iodonitrée*, fusible à 34°, et qui correspond à la β-*iodaniline*, fusible à 25°.

Le *chloroplatinate* est en prismes jaunes qui fournissent à la distillation, en présence du carbonate de sodium, la *benzine chloronitrée*, fusible à 46°.

Le *perbromure* cristallise difficilement en prismes jaune orangé, facilement décomposables. On peut l'obtenir directement avec le nitrate, ou en attaquant le β-diazoamidonitrobenzol par le brome ; mais dans ce dernier cas, il y a formation de tribromaniline mononitrée. L'alcool bouillant donne la bromonitrobenzine fusible à 56°.

ACIDE HYDRODIAZOBENZOLSULFUREUX.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{6}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{6}H^{7}Az^{2}.SO^{3}H = C^{6}H^{5}.AzH.AzH(SO^{3}H)$.

On voit que ce corps ne dérive pas du diazobenzol, mais d'un corps qui ren-

ferme deux équivalents d'hydrogène en plus. Il se forme lorsqu'on fait réagir le sulfite acide de potassium sur le nitrate de diazobenzol :

$$C^{12}H^4Az^2.AzO^6H + 4\,S^2HKO^6 = C^{12}H^6Az^2.S^2HKO^6 + AzO^6K + S^2K^2O^8 + 2\,S^2O^4 + H^2O^2.$$

Le sulfite se dissout dans le nitrate avec élévation de température; la liqueur, qui se colore en rouge brun, se prend à l'évaporation en une bouillie cristalline constituant le nouveau sel potassique, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Le *sel potassique* renferme une molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 120°. Il est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool.

Il réduit le nitrate d'argent et la solution filtrée contient un sel d'argent, cristallisable en lames jaunes; les sels de cuivre et de mercure sont également réduits.

Avec la chaux sodée, on n'obtient ni aniline, ni ammoniaque; l'acide nitrique bouillant en sépare le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Le *sel barytique*,

$$C^{12}H^4Az^2S^2HBaO^6,$$

est en cristaux blancs, renfermant de l'eau de cristallisation qui se dégage vers 115°.

On obtient un acide isomérique en dissolvant dans le bisulfite de potassium le dérivé diazoïque, $C^{12}H^4Az^2S^2O^6$, de l'acide sulfanilique.

L'acide libre de cet isomère, isolé par l'acide chlorhydrique, est en aiguilles ou lamelles incolores, anhydres, à réaction acide, peu solubles dans l'eau froide, très solubles à l'ébullition, moins solubles dans l'alcool. Il se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^4Az^2S^2O^6 + 2\,S^2HKO^6 + 2\,H^2O^2 = C^{12}H^6Az^2S^2H^2O^6 + S^2K^2O^8 + S^2H^2O^8.$$

La chaux sodée sépare la moitié de l'azote à l'état d'ammoniaque; avec l'acide azotique, on n'obtient pas d'acide sulfurique. Il réduit les sels d'argent et de mercure.

Le *sel de baryum* est en longs cristaux aciculaires, retenant 15 % d'eau, qu'ils perdent à 115°.

Le *sel de plomb* est en petits cristaux blancs, renfermant deux molécules d'eau.

Ces sels sont isomériques avec ceux obtenus avec le nitrate de diazobenzol (Strecker et Rœmer).

DIAZOBENZOLIMIDE.

Formules $\begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^5Az^3. \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^5Az^3 = \left.\begin{matrix} C^6H^4Az^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az = C^6H^5.Az \begin{matrix} \diagup Az \\ \| \\ \diagdown Az. \end{matrix} \end{cases}$

Syn. : *Azophénylène-diamine.*

Griess a décrit sous le nom de *combinaisons imidées du diazobenzol*, les dérivés qui prennent naissance par l'action de l'ammoniaque ou des ammoniaques composées sur le perbromure de diazobenzol.

Ce sont des bases liquides, distillables, ayant l'odeur des alcalis volatils, mais qui ne se combinent ni aux acides ni aux bases.

Lorsqu'on attaque le perbromure de diazobenzol par l'ammoniaque aqueuse et qu'on distille le produit de la réaction dans un courant de vapeur d'eau, on obtient un liquide jaunâtre, assez soluble dans l'alcool, non solidifiable à froid et distillant sans altération dans le vide :

$$C^{12}H^4Az^2.HBr.Br^2 + 4\,AzH^3 = 3\,AzH^4Br + C^{12}H^5Az^3.$$

Lorsqu'on cherche à distiller le diazobenzolimide sans eau, il fait explosion. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide chlorhydrique et la potasse n'ont pas d'action sur lui ; l'acide azotique et l'acide sulfurique concentrés le décomposent. En solution alcoolique, le zinc et l'acide sulfurique le dédoublent en aniline et en ammoniaque :

$$C^{12}H^5Az^3 + 4\,H^2 = C^{12}H^7Az + 2\,AzH^3.$$

Lorsque, dans la préparation précédente, on remplace l'ammoniaque par l'éthylamine, on obtient l'*éthyldiazobenzolimide*,

$$C^{12}H^4(C^4H^5)Az^3,$$

corps entièrement comparable au diazobenzolimide.

Griess a obtenu plusieurs produits de substitution du diazobenzolimide en attaquant par l'ammoniaque les bromures des diazobenzols substitués, tels que les suivants :

1° *Diazobromobenzolimide*, $C^{12}H^4BrAz^3$.

Huile jaune, qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant, que l'hydrogène naissant dédouble en bromaniline et en ammoniaque.

Le corps qui résulte de l'action de l'aniline sur le perbromure de bromodiazobenzol est sous forme de cristaux jaune orangé.

2° *Diazochlorobenzolimide*, $C^{12}H^4ClAz^3$.

Cristaux fusibles à une température peu élevée.

3° *Diazo-iodobenzolimide*, $C^{12}H^{4}IAz^{3}$.

Cristaux légèrement jaunes, à odeur aromatique, fusibles à une température peu élevée, distillables avec la vapeur d'eau.

4° *Diazodibromobenzolimide*, $C^{12}H^{3}Br^{2}Az^{3}$.

Aiguilles incolores, fusibles à 82°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud.

5° *α-diazonitrobenzolimide*, $C^{12}H^{4}(AzO^{4})Az^{3}$.

Lamelles jaunes, fusibles à 71°, très solubles à chaud dans l'alcool, solubles dans l'éther.

6° *β-diazonitrobenzolimide*, $C^{12}H^{4}(AzO^{4})Az^{3}$.

Aiguilles blanches, fusibles à 51°, possédant l'odeur de la nitrobenzine.

DIAZOAMIDOBENZOL

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{11}Az^{3} = C^{12}H^{4}Az^{2}(C^{12}H^{7}Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{11}Az^{3} = C^{6}H^{5}.Az:Az.AzH(C^{6}H^{5})$.

Syn. : *diazoamidobenzine*, — *diazoamidobenzide*, — *diazodiphényldiamine*.

Ce dérivé, qui a été obtenu par l'action de l'acide azoteux sur une solution alcoolique d'aniline, se forme très facilement par l'union directe de l'aniline et des sels de diazobenzol :

$$C^{12}H^{4}Az^{2}.AzO^{6}H + 2\,C^{12}H^{7}Az = C^{12}H^{7}Az.AzO^{6}H + C^{12}H^{4}Az^{2}(C^{12}H^{7}Az).$$

D'ailleurs, sous l'influence des acides, du brome, etc., le diazoamidobenzol se dédouble en diazobenzol et en aniline ou en ceux de leurs dérivés qui peuvent prendre naissance dans la réaction. L'acide azoteux le transforme en diazobenzol.

Griess considère le diazoamidobenzol comme une diphényldiamine dans laquelle trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par un seul équivalent d'azote, d'où le nom d'*azodiphényldiamine*.

Pour le préparer, on fait passer un courant d'acide azoteux dans une solution bien refroidie de 1 p. d'aniline dissoute dans 6 p. d'alcool, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide laisse à l'évaporation un résidu cristallin.

Au produit de la réaction, qui est rouge brun, on ajoute de l'eau, qui dissout le nitrate de diazobenzol et précipite le diazoamidobenzol sous forme d'une huile lourde, devenant bientôt cristalline. On comprime cette masse, on la purifie par un lavage à l'alcool et on la fait cristalliser dans l'alcool chaud. Comme ce dernier l'altère, il est préférable de lui substituer la benzine (Kékulé).

Pour réussir dans cette préparation, il faut soigneusement refroidir, éviter

un excès d'acide azoteux et isoler immédiatement le diazoamidobenzol. Au contact de l'alcool, il finit par se transformer en amidoazobenzol.

On le prépare encore en ajoutant du nitrate de diazobenzol à une solution alcoolique de deux molécules d'aniline, précipitant par l'eau et purifiant le produit comme ci-dessus.

Martius conseille d'opérer ainsi qu'il suit : à du chlorhydrate d'aniline pur on ajoute peu à peu, et en agitant continuellement, une solution d'azotite de sodium, d'une densité de 1,5 et refroidie à 5°. La réaction est violente et le tout se transforme en une bouillie épaisse, d'un jaune citron. On lave à l'eau, on comprime la masse et on la purifie par cristallisation dans l'alcool éthéré.

Il faut que le chlorhydrate cristallisé soit neutre et que la solution de nitrite ne contienne pas de carbonate, tout au plus 1,5 d'alcali libre. Il faut en outre refroidir le mélange, et même les vases qui le contiennent ; enfin, l'opération doit être conduite rapidement.

Le diazoamidobenzol cristallise dans l'alcool en lamelles jaune d'or ; dans la benzine, en grands prismes aplatis, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool, aisément dans l'éther et dans la benzine. Il fond à 91° et détone vers 200°.

Il ne s'unit pas aux acides, mais seulement à quelques sels métalliques.

Traité par l'acide chlorhydrique concentré, il se résout en phénol, azote et chlorhydrate d'aniline :

$$C^{24}H^{11}Az^{3} + HCl + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{6}O^{2} + Az^{2} + C^{12}H^{7}Az.HCl.$$

Lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique fumant dans sa dissolution éthéro-alcoolique, on obtient des cristaux d'azotate de diazobenzol. Avec le brome, en solution éthérée, il se forme de la tribromaniline, et du bromure de diazobenzol.

Lorsqu'on abandonne à elle-même sa solution alcoolique, il éprouve une transformation isomérique et se change en *amidoazobenzol*, modification qui est accélérée par la présence d'une petite quantité d'un sel d'aniline (Kékulé).

Le *chloroplatinate de diazoamidobenzol*,

$$C^{24}H^{11}Az^{3}.HCl.PtCl^{2},$$

s'obtient en ajoutant du chlorure platinique, additionné d'acide chlorhydrique, dans une solution alcoolique de diazoamidobenzol. On voit se précipiter de petits prismes rouges, peu stables, à peine solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'*argentoazotate*,

$$C^{24}H^{11}Az^{3}.AzO^{6}Ag,$$

est un précipité jaune verdâtre, qui se forme en mélangeant des solutions de diazoamidobenzol et d'azotate d'argent.

Lorsqu'on chauffe à 160°, en tubes scellés, parties égales de diazoamido-

benzol et de chlorhydrate d'aniline, avec le double de leur poids d'alcool, après 3 ou 4 heures de chauffe, le mélange se transforme en une masse visqueuse, d'un bleu foncé, sans dégagement gazeux.

Le produit brut est traité par l'eau bouillante pour dissoudre le sel ammoniac et le chlorhydrate d'aniline en excès; on le dissout ensuite dans de l'alcool additionné d'acide chlorhydrique et on précipite par la soude. La base libre, ainsi obtenue est lavée à l'eau et redissoute dans l'alcool chlorhydrique; en distillant l'alcool, il reste un sel cristallin bleu, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Le soluté, qui est d'un bleu foncé, teint la soie et la laine.

La base, séparée du soluté alcoolique par la soude, est une poudre brun foncé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, avec une coloration rouge brun. Elle prend naissance d'après la réaction suivante :

$$C^{24}H^{11}Az^3 + C^{12}H^7Az = AzH^3 + C^{36}H^{15}Az^3.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{36}H^{15}Az^3.HCl,$$

est un sel peu stable, qui perd une partie de son acide par recristallisation, ou par dessiccation. A 150°, le chlore a complètement disparu.

Le *picrate*,

$$C^{36}H^{15}Az^3.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est sous forme d'un précipité bleu, insoluble dans l'alcool froid et dans l'éther, fort peu soluble dans l'alcool bouillant.

Il est à remarquer que ce bleu possède la composition de la violaniline de Girard, de Laire et Chapoteau (Hofmann et Geyger).

Dérivés de substitution du diazoamidobenzol.

Ces dérivés se préparent en attaquant les anilines substituées par l'acide azoteux, en observant les précautions qui ont été indiquées pour l'obtention du diazoamidobenzol ; ou mieux encore, par l'union directe du diazobenzol, ou de ses produits de substitution, avec les anilines substituées.

Diazobenzol-amidobromobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2(C^{12}H^6BrAz)$.
Atom. . . $C^6H^5Az^2.AzH(C^6H^4Br)$.

Ce *dérivé monobromé* a été obtenu par Griess en traitant le nitrate de diazobenzol par deux molécules d'α-bromaniline.

Il est en lames jaunes ou en aiguilles, plus solubles dans l'éther que dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^4Az(C^{12}H^6BrAz).HCl.PtCl^2,$$

est un précipité jaune, cristallin.

La *combinaison argentique* se présente également sous forme d'un précipité jaune.

Le dérivé dibromé,

$$C^{12}H^5BrAz^2(C^{12}H^6BrAz),$$

cristallise en aiguilles ou en lamelles orangées, plus solubles dans l'éther que dans l'alcool, fusibles à 145°, donnant un chloroplatinate avec le chlorure de platine.

Le dérivé tétrabromé,

$$C^{12}H^2Br^2Az^2(C^{12}H^5Br^2Az),$$

qui correspond à l'α-dibromaniline, cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 167°,5.

Il ne forme pas de chloroplatinate; il se dissout aisément dans la potasse alcoolique, et les acides le précipitent de nouveau de cette dissolution.

Le *dérivé dichloré*,

$$C^{12}H^5ClAz^2(C^{12}H^6ClAz),$$

se prépare avec l'α-chloraniline. Il est en aiguilles ou en lamelles jaunes, qui fondent à 124°,5.

Le *dérivé tétrachloré*,

$$C^{12}H^2Cl^2Az^2(C^{12}H^5Cl^2Az),$$

est en aiguilles fines, jaunes, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 126°,5. Il se comporte, vis-à-vis des réactifs comme le corps tétrabromé.

Griess a encore décrit deux dérivés nitrés isomériques, correspondant à la formule

$$C^{12}H^3(AzO^4)Az^2[C^{12}H^6(AzO^4)Az].$$

1° *L'α-diazoamidonitrobenzol*, qui dérive de l'α-nitraniline (para-nitraniline).

Masse jaune, cristalline, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 224°,5, ne se combinant pas avec le chlorure platinique, mais donnant un sel avec le nitrate d'argent.

2° *Le β-diazoamidonitrobenzol*, qui ressemble à son isomère, mais qui cristallise aisément en prismes rougeâtres, fondant à 195°,5.

Le diazobenzol se combine non seulement avec l'aniline, mais encore avec un grand nombre d'autres corps, notamment avec des bases aromatiques et des acides amidés. Griess a décrit les corps suivants :

Diazobenzol-amidotoluol.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az^3 = C^{12}H^4Az^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az^3 = C^6H^5Az^2.AzH(C^7H^7)$.

Lamelles jaunes, brillantes, obtenues par l'action de la toluidine solide sur l'azotate de diazobenzol.

Il est isomérique avec le *diazotoluol-amidobenzol*,

$$C^8H^6Az^2(C^{12}H^7Az),$$

qu'on prépare avec l'aniline et le diazotoluol et qui cristallise en longues aiguilles jaunes

Azotate de diazobenzol-amidonaphtaline.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^4O^6 = C^{12}H^4Az^2(C^{20}H^9Az).AzO^6H$.
Atom . . . $C^{16}H^{14}Az^4O^3 = C^6H^5Az^2.AzH(C^{10}H^7)AzO^3H$.

On le prépare en versant dans une solution alcoolique de naphtylamine une solution aqueuse d'azotate de diazobenzol. Il se forme un précipité violet, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en beaux prismes, rouge rubis par transparence et verts par réflexion, solubles dans l'alcool bouillant, à peine dans l'eau et dans l'éther.

Décomposé par la potasse, ce sel fournit la base libre, sous forme de prismes brillants, d'un rouge rubis, solubles dans l'alcool et dans l'éther, colorables par les acides en violet. Ses solutions donnent avec le chlorure platinique un précipité cristallin, d'un bleu indigo; avec le nitrate d'argent un précipité jaune, cristallisable en petites aiguilles.

Diazobenzol et acide amidobenzoïque.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}Az^3O^4 = C^{12}H^4Az^2(C^{14}H^7AzO^4)$.
Atom. . . $C^{13}H^{11}Az^3O^2 = C^6H^5Az^2.AzH(C^6H^4.CO^2H)$.

On obtient ce composé, à l'état de précipité cristallin, lorsqu'on mélange des solutions aqueuses d'azotate de diazobenzol et d'acide amido-benzoïque; on le purifie par cristallisation dans l'éther. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les acides minéraux étendus ne le décomposent qu'à chaud ; la potasse le dissout avec une coloration jaune. Ses solutés donnent avec les dissolutions métalliques des précipités, dont quelques-uns sont cristallins. Ainsi, avec une solution éthérée et le chlorure platinique, on obtient un précipité cristallin, ayant pour formule

$$C^{26}H^{11}Az^{3}O^{4}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

L'éther de cette combinaison,

$$C^{4}H^{4}(C^{26}H^{11}Az^{3}O^{4}),$$

qui se forme directement au moyen de l'éther amidobenzoïque, est en lamelles ou en aiguilles d'un jaune clair, solubles dans l'alcool et dans l'éther, susceptibles d'engendrer un chloroplatinate

$$[C^{4}H^{4}(C^{26}H^{11}Az^{3}O^{4})].2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Avec l'acide amidobenzoïque et le diazobromobenzol, on obtient un dérivé monobromé, qui cristallise en aiguilles groupées en sphères, ayant pour formule

$$C^{12}H^{5}BrAz^{2}(C^{14}H^{7}AzO^{4}).$$

AMIDOAZOBENZOL

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{11}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{12}H^{11}Az^{3} = C^{6}H^{5}Az^{2}.C^{6}H^{4}(AzH^{2})$.

Syn. : *Amidoazobenzide. — Amidodiphénylimide.*

Ce composé, qui est isomère avec le diazoamidobenzol, se forme par une transformation moléculaire de ce dernier, et non par réduction de l'azobenzol nitré.

La transformation se fait lentement, lorsque le diazoamidobenzol est dissous dans l'alcool ; elle a lieu en deux jours seulement en présence d'un sel d'aniline.

Griess et Martins l'ont obtenu en chauffant avec de l'eau un mélange d'azotate d'aniline et de stannate de sodium. Kékulé a observé sa formation dans l'action des vapeurs de brome sur l'aniline. Enfin, on l'obtient en faisant passer un courant d'acide azoteux dans une solution alcoolique d'aniline légèrement chauffée, jusqu'à ce que le soluté ait pris une teinte rouge foncé ; on ajoute alors de l'acide chlorhydrique en excès, on comprime le magma cristallin, on le lave à l'alcool, on le dissout dans l'eau bouillante et on précipite par l'ammoniaque. Kékulé conseille d'abandonner à lui-même pendant deux jours le produit rouge, avant de le précipiter par l'acide chlorhydrique.

L'amidoazobenzol brut ou *jaune d'aniline commercial*, se purifie ainsi qu'il suit : on le transforme en chlorhydrate, qu'on purifie à plusieurs reprises

dans l'acide chlorhydrique étendu ; on décompose le sel par l'ammoniaque, on distille la base précipitée et on la fait cristalliser à l'ébullition dans l'alcool faible.

Il cristallise en prismes ou en plaques rhombiques, jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 130° et distille sans altération à une température plus élevée.

C'est une base faible, monoacide, qui forme avec les acides des sels peu solubles, colorés en rouge ou en violet-bleu, dédoublables par l'eau.

La solution acide du chlorhydrate teint la soie en un rouge magnifique, teinte qu'un simple lavage à l'eau fait passer au jaune.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{11}Az^{3}.HCl,$$

se dépose d'une dissolution chlorhydrique bouillante en belles aiguilles ou en écailles d'un bleu violacé.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{11}Az^{3}.HCl.PtCl^{2},$$

est en aiguilles d'un brun rouge.

L'*azotate*,

$$C^{24}H^{11}Az^{3}.AzO^{6}H,$$

est le sel le plus soluble.

Le *sulfate*,

$$(C^{24}H^{11}Az^{3})^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

et *l'oxalate*,

$$(C^{24}H^{11}Az^{3})^{2}.C^{4}H^{2}O^{8},$$

sont des sels à peine solubles dans l'alcool bouillant.

Versé dans une solution alcoolique d'amidoazobenzol, le nitrate d'argent fournit des lamelles jaune d'or, à peine solubles dans l'eau et dans l'éther, un peu mieux dans l'alcool, ayant pour formule

$$(C^{24}H^{11}Az^{3})^{2}AgHO^{2}.$$

L'amidoazobenzol se combine à froid avec l'iodure d'éthyle, pour donner le composé

$$C^{24}H^{10}(C^{4}H^{5})Az^{3}.HI.$$

A 100°, il engendre avec l'éthylaniline un produit résineux.

Le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique convertit l'amidoazobenzol en aniline et en β-phénylène-diamine, fusible à 63°.

Le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique le transforment en quinon ;

l'acide azoteux, en un dérivé diazoïque cristallisable ; le nitrate d'aniline, à chaud, en une matière colorante bleue (Hofmann).

Oxyazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{10}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{12}H^{10}Az^2O = C^6H^5.Az:Az.C^6H^4(OH)$.

Syn. : *Phénoldiazobenzol.*

Griess a obtenu ce corps, ainsi que le suivant, en faisant réagir le carbonate de baryum sur l'azotate de diazobenzol. Kékulé l'a préparé à son tour en faisant réagir le phénate de potassium sur le même sel. Dans le premier cas, l'alcool froid sépare le produit de la réaction en deux parties, l'une soluble qui constitue *l'oxyazobenzol*, l'autre insoluble, qui est le *phénol-bidiazobenzol.*

L'oxyazobenzol cristallise dans l'alcool et dans l'éther en prismes jaune rouge; dans l'eau bouillante, en prismes rhombiques, à reflets violets. Il est fort peu soluble dans l'eau; l'ammoniaque le dissout, sans s'y combiner. Il fond à 150° et se décompose à une température plus élevée, sans explosion.

Sa solution ammoniacale donne avec le nitrate d'argent un précipité rouge écarlate, gélatineux, devenant peu à peu cristallin, ayant pour formule

$$C^{24}H^9AgAz^2O^2.$$

Ce dérivé argentique se réduit à chaud et détone à 100°,

Le *dérivé benzoylé*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{24}H^{10}Az^2O^2),$$

qu'on obtient avec le chlorure benzoïque, cristallise en plaques ou en mamelons, solubles dans le toluène, plus difficilement dans l'éther, et encore moins dans l'alcool.

L'acide sulfoconjugué,

$$C^{24}H^{10}Az^2O^2.S^2O^6,$$

s'obtient en chauffant à 100° l'oxyazobenzol avec 3 ou 4 parties d'acide sulfurique fumant. Il cristallise en octaèdres modifiés, très solubles dans l'eau.

Le *sel barytique*,

$$C^{24}H^9BaAz^2O^2.S^2O^6 + H^2O^2.$$

est en lamelles jaunes, peu solubles,

Tandis que les sels de cuivre et de magnésium, qui sont très solubles, cristallisent avec 3 molécules d'eau, celui de potassium est anhydre (Tschirwinsky).

Attaqué par le perchlorure de phosphore et ensuite par l'eau, l'oxyazobenzol fournit une substance qui cristallise en longues aiguilles orangées, constituant, d'après Kékulé, *l'oxy-azoxybenzol.*

Phénol-bidiazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{14}Az^{4}O^{2} = C^{12}H^{4}[C^{24}H^{10}Az^{4}O^{2}]$.
Atom. . . $C^{18}H^{14}Az^{4}O$.

La partie insoluble dans l'alcool froid, qui résulte de l'action du carbonate de baryum sur l'azotate de diazobenzol, est dissoute dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, il se dépose des aiguilles brillantes, d'un rouge brun, fusibles à 131°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther.

On peut considérer ce corps comme une combinaison de deux molécules de diazobenzol avec une molécule de phénol :

$$2C^{12}H^{4}Az^{2} + C^{12}H^{6}O^{2} = C^{36}H^{14}Az^{4}O^{2}.$$

On l'obtient, d'ailleurs, par l'union directe de ces deux composés.

Il donne avec la potasse une solution rouge, ainsi qu'avec les acides sulfurique et chlorhydrique, mais sans contracter de combinaison avec ces dissolvants. L'ammoniaque ne le dissout presque pas; l'acide azotique le décompose à froid.

On l'obtient encore en attaquant l'azotate de diazobenzol par le carbonate de potassium, mais il est alors accompagné d'une substance brun rouge, amorphe, $C^{48}H^{18}Az^{2}O^{2}$, qui résulte également de la décomposition spontanée du diazobenzol (Griess).

DERIVÉS ALCOOLIQUES DE L'ANILINE

1° *Dérivé du perchlorométhylcaptan.*

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{6}Cl^{3}AzS^{2}$.
Atom. . $C^{7}H^{6}Cl^{3}AzS = CCl^{3}.S.AzH(C^{6}H^{5})$.

Lorsqu'on verse deux molécules d'aniline dans une solution éthérée de une molécule de perchlorométhylcaptan,

$$C^{2}S^{2}Cl^{4} = C^{2}Cl^{3}.S^{2}Cl,$$

la moitié de l'aniline se sépare à l'état de chlorhydrate, tandis que la solution

éthérée, après filtration, laisse à l'évaporation un liquide oléagineux jaune brun, d'une odeur forte et désagréable, qui se décompose à 100° en perdant de l'acide chlorhydrique et en répandant l'odeur du sulfocyanate de phényle. Ce liquide huileux, qui répond sans doute à la formule

$$C^{14}H^6Cl^5AzS^2,$$

se forme d'après l'équation suivante :

$$C^2S^2Cl^4 + 2C^{12}H^7Az = C^{12}H^7Az.HCl + C^{14}H^6Cl^5AzS^2.$$

Le sulfate de potassium le transforme en sulfocyanate de phényle :

$$C^{14}H^6Cl^5AzS^2 = HCl + Cl^2 + C^{14}H^4(C^2AzS.SH).$$

Il est vivement attaqué par l'acide azotique.

Lorsqu'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque alcoolique à la solution éthérée du produit de la réaction de l'aniline sur le perchlorométhylcaptan, et qu'on agite le tout avec de l'eau, l'éther abandonne à l'évaporation des cristaux prismatiques bruns; ces cristaux, après plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, se présentent sous forme d'aiguilles feutrées, peu colorées, ayant pour composition $C^{14}H^6Cl^2S^2O^2$, en atomes

$$CHCl^2.S.O.C^6H^5.$$

L'aniline en excès n'agit plus sur la solution éthérée du premier produit de la réaction, mais en évaporant l'éther, on obtient une masse solide, d'un jaune foncé, fusible au-dessous de 100°. Ce produit, repris à l'ébullition par l'acide chlorhydrique étendu, fournit un sel peu soluble, qui est du *chlorhydrate de triphénylguanidine*, tandis qu'il reste du chlorhydrate d'aniline en dissolution. La portion insoluble dans l'eau acidulée renferme un peu de *thianiline*, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; enfin, les produits de la réaction renferment de la *diphénylsulfo-urée*, décomposable par l'acide chlorhydrique, et qu'on ne peut isoler qu'en reprenant par l'alcool le produit épuisé par l'eau bouillante.

En résumé, la réaction principale de l'aniline en excès sur le perchlorométhylcaptan est donc représentée par l'équation suivante :

$$C^2S^2Cl^4 + 6C^{12}H^7Az = S^2 + 3C^{12}H^5[C^2H^3Az^3].HCl + 3(C^{12}H^7Az.HCl).$$

La réaction est la même avec le chlorure de carbone, à cela près qu'il se sépare du soufre dans le premier cas.

Le chlorure de sulfocarbonyle, $C^2S^2Cl^2$, traité par les amines, engendre les essences de moutarde correspondantes, c'est ainsi qu'il donne avec l'aniline l'*essence phénylique*,

$$C^{12}H^4(C^2AzS.SH).$$

Un excès d'aniline donne de la diphénylurée. Inversement, cette dernière régénère l'essence sous l'influence du chlorure de sulfocarbonyle (Rathke).

2° *Oxéthénaniline.*

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}AzO^2 = C^4H^4O^2(C^{12}H^7Az)$.
{ Atom. . . $C^8H^{11}AzO^2 = CH^2(OH).CH^2.Az(C^6H^5)H$.

Syn. : *Ethoxylaniline.*

Ladenburg a fait voir que l'oxyde d'éthylène s'unit à l'acide paramido-benzoïque pour former un acide oxéthéno-p-amidobenzoïque qui perd C^2O^4 à 210°, ce qui donne une base dont le sulfate a pour formule :

$$(C^4H^4O^2.C^{12}H^7Az)^2,S^2H^2O^8.$$

Demole a obtenu directement cette base en combinant l'oxyde d'éthylène avec l'aniline.

La combinaison s'effectue lentement à froid, elle est complète au bout d'une semaine; à la température de 50°, quelques heures suffisent.

Le produit de la réaction est un liquide visqueux. Lorsqu'on le soumet à la distillation fractionnée, il passe d'abord de l'aniline, puis un produit principal entre 270 et 285°, le reste ne distillant qu'au delà de 360°. Après une nouvelle rectification, on obtient un corps qui distille à 279-282° et qui répond à la formule :

$$C^{16}H^{11}AzO^2.$$

La base est un liquide épais, incolore, soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'eau. l'alcool et l'éther; elle bout à 280°; sa densité est égale à 1,11.

Le chlorure de chaux la colore en vert.

Elle se combine énergiquement aux acides pour former des sels très solubles et déliquescents.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^4H^4O^2.C^{12}H^7Az).HCl.PtCl^2,$$

est en beaux cristaux rouge brun, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Lorsqu'on essaye de le dissoudre dans l'eau, il se précipite du platine et la solution se colore en vert.

Ce corps est évidemment l'analogue de l'hydroxéthylénamine de Wurtz, et ces deux corps, par oxydation, doivent fournir du glycocolle et du phénylglycocolle (Demole).

3° *Dianilinhydrine.*

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{18}Az^2O^2 = C^6H^4O^2(C^{12}H^7Az)^2$
Atom. . . $C^{15}H^{18}Az^2O = CH^2(Az.C^6H^5H).CH(OH).CH^2.(Az.C^6H^5.H)$.

Syn. : *Diphénylamidohydrine.*

Suivant Claus et Darrenberg, lorsqu'on chauffe une molécule de dichlorhydrine avec 4 molécules d'aniline, à la température de 120-130°, pendant 15 à 20 heures, on obtient une base nouvelle, la *dianilinhydrine,* qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl)(HCl) + 4C^{12}H^7Az = 2(C^{12}H^7Az.HCl) + C^6H^4O^2(C^{12}H^7Az)^2$$

Le contenu des tubes, qui forme une bouillie cristalline, est épuisé par l'eau bouillante, tant que celle-ci dissout du chlorhydrate d'aniline. Il reste un produit huileux, plus léger que l'eau, et qui se solidifie par le refroidissement ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool aqueux.

Si, dans la réaction précédente, on n'emploie que deux molécules d'aniline, on obtient directement le chlorhydrate de la nouvelle base, mais ce sel étant instable, il se forme des produits de décomposition visqueux.

La dianilinhydrine cristallise en longues aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les acides étendus ; mais dès qu'on chauffe les sels ainsi formés, de l'aniline est mise en liberté. Par une évaporation lente, ces sels subissent une décomposition analogue, et l'on obtient comme résidu un sel d'aniline mêlé à une masse visqueuse, verdâtre.

Lorsqu'on ajoute du chlorure platinique à une solution récente de la base dans l'acide chlorhydrique, il se dépose un *chloroplatinate,* sous forme de beaux cristaux d'un rouge jaunâtre, ayant pour formule :

$$C^{30}H^{18}Az^2O^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Suivant H. Schiff, lorsqu'on chauffe l'aniline et la dichlorhydrine à 200°, en vase clos, il se forme une base non oxygénée, $C^{30}H^{16}Az^2$, accompagnée d'autres produits.

Elle dérive évidemment de la dianilinhydrine par perte d'une molécule d'eau :

$$C^{30}H^{18}Az^2O^2 = H^2O^2 + C^{30}H^{16}Az^2.$$

CHAPITRE V

TOLUIDINES

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az = C^{14}H^6(AzH^3)$.
Atom. . . $C^7H^9Az = C^7H^7.AzH^2 = CH^3.C^6H^4.AzH^2$.

Syn. : *Amidotoluènes*, — *Crésylamines*.

Les trois nitrotoluènes connus fournissent par réduction trois *toluidines* :

$$C^{14}H^7(AzO^4) + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{14}H^7(AzH^2).$$

Ces trois bases sont isomériques entre elles, et aussi avec la *benzylamine*, qui corrrespond sans doute à un nitrotoluène encore inconnu. Ce sont des monamines primaires, qui sont encore isomériques avec la lutidine, amine tertiaire qui appartient à la série pyridique.

Des trois toluidines isomériques, *ortho*, *méta* et *para*, la dernière, qui est la plus anciennement connue, a été préparée, pour la première fois, en 1845 par Hofmann et Muspratt ; elle fut considérée pendant longtemps comme le seul produit de réduction du nitrotoluène brut, et la difficulté de l'obtenir à l'état solide fut attribuée à la présence d'une quantité variable d'aniline, dont il était difficile de se débarrasser. Vingt ans après le travail d'Hofmann, Graefinghoff, en réduisant le nitrotoluène, obtint une toluidine liquide, bouillant à 198° ; mais il ne put constater de différence entre ce liquide et la toluidine solide, bien qu'il émît l'opinion que ces deux corps devaient représenter deux modifications isomériques, l'une liquide, l'autre solide. Trois années après, en 1868, Rosenstiehl isola la base liquide ou *orthotoluidine* à l'état de pureté, et la distingua nettement de la base solide ou *paratoluidine*. Quant à la *métatoluidine*, elle a été préparée pour la première fois en 1870 par Beilstein et Kuhlberg.

Toutes ces toluidines présentent les réactions générales des monamines aromatiques primaires, réactions qui ont été développées au sujet de l'aniline. Il est donc inutile d'y revenir ici.

I

ORTHO-TOLUIDINE

$(CH^3 : AzH^2 = 1 : 2)$.

Syn. : *Pseudotoluidine*, — *Orthamidotoluène*, — *Orthocrésylamine*.

L'ortho-toluidine a été isolée en 1868 par Rosenstiehl de la toluidine liquide, dite de *Coupier*, préparée par réduction du mononitrotoluène brut. Ce liquide est en effet un mélange des deux isomères *ortho* et *para*.

Beilstein et Kuhlberg ont rangé les premiers la toluidine liquide dans la série *ortho;* Kœrner, dans la série *méta*; Rosenstiehl, à la fois dans les séries *ortho* et *para*. Mais cette base ayant été transformée en acide orthotoluique, d'une part, par Kékulé et Weith, d'autre part, en o-bromotoluène, o-chlorotoluène et o-iodotoluène, on admet qu'elle appartient à la modification *ortho*.

Formation.

L'*o-toluidine* se forme dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on réduit l'o-nitrotoluène.

2° Dans la distillation de l'acide orthamido-paratoluique, en présence de la chaux sodée (Beilstein et Kuhlberg) :

$$C^{16}H^9AzO^4 = C^2O^4 + C^{14}H^9Az.$$

3° En réduisant, par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'o-nitro-p-bromotoluène, et en traitant la base bromée, ainsi obtenue, par l'eau et l'amalgame de sodium (Hübner et Wallach, Kœrner, Rosenstiehl et Nikiforow).

$$\underbrace{C^{14}H^6Br(AzO^4)}_{\text{p-bromo-o-nitrotoluène.}} + 3H^2 = 2H^2O^2 + \underbrace{C^{14}H^6Br(AzH^2)}_{\text{p-bromo-o-toluidine.}}$$

$$C^{14}H^6Br(AzH^2) + Na^2 + H^2O^2 = NaBr + NaHO^2 + C^{14}H^7(AzH^2).$$

4° En chauffant à 180-200° l'acide orthamidobenzoïque, ou même l'acide p-amidobenzoïque, avec 2 p. d'acide iodhydrique concentré (Rosenstiehl).

5° Par la décomposition brusque des acides orthamido ou paramidobenzoïques sous l'influence de la chaleur. Il se forme en même temps une grande quantité d'aniline (Rosenstiehl).

6° Toujours d'après Rosenstiehl, l'aniline, retirée de l'indigo, contient une faible quantité d'o-toluidine.

Préparation.

Lorsqu'on attaque le toluène par l'acide nitrique, l'o et le p-nitrotoluène prennent toujours naissance simultanément, et les proportions relatives de ces deux dérivés nitrés varient suivant les conditions de l'expérience, circonstance qui rend pénible la préparation de l'o-toluidine. Pour obtenir l'o-nitrotoluène pur, il faut décomposer par l'alcool absolu le sulfate du dérivé diazoïque correspondant à l'o-nitro-p-toluidine ou à l'o-nitro-m-toluidine, méthode détournée et très pénible (Beilstein et Kuhlberg). A la vérité, Beilstein et Kuhlberg ont avancé qu'on peut séparer les deux isomères nitrés par distillation fractionnée, mais Rosenstiehl n'a pu confirmer ce résultat, le produit le plus pur qu'il ait obtenu par cette méthode contenant encore 14 % de p-nitrotoluène. L'o-toluidine commerciale, débarrassée autant que possible, par le froid, de la p-toluidine solide qu'elle contient, renferme encore 25 à 35 % de cette dernière à l'état de dissolution. Voici les moyens qui ont été mis en pratique pour obtenir de l'o-toluidine sensiblement pure.

1° On projette peu à peu 585 p. d'acide oxalique dans 1000 p. de toluidine liquide, chauffée au bain-marie. La masse sèche et pulvérulente est formée d'oxalate acide de p-toluidine, d'oxalate neutre, d'o-toluidine et d'o-toluidine libre; on l'épuise par l'éther, véhicule qui s'empare de la base libre et de l'oxalate neutre; malheureusement ce dernier sel est fort peu soluble et l'opération est fort longue. On distille l'éther, on sature le résidu par l'acide oxalique et l'on épuise de nouveau par l'éther; finalement, il ne reste en dissolution que de l'oxalate neutre d'o-toluidine, sel qui fournit la base libre par un traitement à la soude (Rosenstiehl).

2° Rosenstiehl a indiqué une autre méthode fondée sur la séparation des deux chlorhydrates à l'état de sursaturation. La toluidine liquide, placée dans un ballon, est additionnée d'acide chlorhydrique fumant, jusqu'à ce que les vapeurs blanches, qui apparaissent tout d'abord, cessent de se produire; ce résultat atteint, on lave à l'eau bouillante le col du ballon pour dissoudre les cristaux qui s'y déposent ordinairement, et l'on abandonne le tout à un refroidissement lent. La solution sursaturée est-elle additionnée d'un cristal de chlorhydrate d'o-toluidine, ce dernier sel se dépose peu à peu à l'état cristallisé; on décante l'eau mère et l'on fait égoutter les cristaux. Les eaux mères, traitées par la soude, sont additionnées d'acide chlorhydrique fumant; on y introduit cette fois un cristal de chlorhydrate de p-toluidine.

3° La toluidine liquide est additionnée d'un excès d'acide oxalique et le mélange est dissous dans l'eau bouillante. Il se dépose, par le refroidissement, un mélange des deux oxalates acides, tandis que l'eau mère retient en dissolution l'oxalate acide d'o-toluidine, sensiblement pur. Ce procédé, qui est avantageux, ne permet pas d'effectuer la séparation complète des deux bases; il a été modifié industriellement par Bindschelder.

4° La p-toluidine étant une base énergique qui déplace ses isomères de leurs combinaisons, on a imaginé une méthode qui est fondée sur la saturation frac-

tionnée, au moyen de l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique. Dans le dernier cas, un mélange de 7,5 de toluidine liquide, 2,5 d'acide sulfurique et 20 p. d'eau, est soumis à la distillation : l'eau qui passe à la distillation, avec les bases libres, est cohobée de temps en temps. Le mélange des bases distillées, devenu riche en o-toluidine, soumis plusieurs fois à un traitement semblable par l'acide sulfurique, donne finalement une o-toluidine à peu près pure; le résidu contenu dans l'appareil distillatoire est surtout riche en p-toluidine.

D'après Rosenstiehl, on peut obtenir l'o-toluidine pure par une seule opération, à la condition de diriger les vapeurs dans deux barboteurs renfermant des solutions bouillantes de sulfate d'o-toluidine ou d'une toluidine très riche en modification ortho, les vapeurs abandonnant la p-toluidine, qui met en liberté une quantité correspondante d'o-toluidine.

5° Suivant Wroblewsky, lorsqu'on fait bouillir, pendant 6 heures environ, la toluidine liquide avec une quantité calculée d'acide acétique cristallisable, la p-toluidine se transforme principalement en toluide, de telle sorte que les portions qui distillent ensuite au-dessous de 290° sont surtout constituées par de l'acétate d'o-toluidine.

La présence d'une petite quantité d'eau abaissant le point d'ébullition de l'o-toluidine, quel que soit le procédé suivi pour la préparer, il faut la faire digérer, à une douce chaleur, avec de la potasse caustique récemment fondue, la décanter et la soumettre à une dernière distillation.

Propriétés.

L'o-toluidine est un liquide incolore, huileux, fortement réfringent, dont l'odeur rappelle jusqu'à un certain point celle de l'aniline; elle reste encore liquide à —20°. Elle bout à 198°, sous la pression de 0,744 (Rosenstiehl); à 197°, d'après Beilstein et Kuhlberg. Sa densité à 16°,3 est égale à 1,0002 (Rosenstiehl); à 1,003 à 20°,2, et à 0,998 à 25°,5 (Beilstein et Kuhlberg). D'après Brühl, elle bout à 198°,4-198°,5, sous la pression de 0,7554.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, les hydrocarbures liquides. 100 p. d'eau à 28° en dissolvent 1,6; et 1,7 à 45°.

Exposée à l'air, elle se colore peu à peu en jaune, puis en brun. Il se forme, dans ce cas, un produit d'oxydation résinoïde qui se dissout dans les acides en donnant un soluté d'un rouge violacé intense.

Les corps oxydants réagissent énergiquement sur elle.

Soumet-on ses sels à l'électrolyse, le liquide positif prend une coloration violette, que les agents oxydants font virer au rouge (Goppelsrœder).

Vers 200°, l'acide arsénique, le nitrate acide de mercure transforment l'o-toluidine en une matière rouge, isomérique avec la rosaniline, que l'acide iodhydrique ramène par réduction en o-toluidine et en aniline. Le même corps prend encore naissance, et plus facilement, en attaquant par les mêmes réactifs un mélange d'o-toluidine et d'aniline.

Lorsqu'on ajoute un excès de dichromate de potassium dans une solution de

chlorhydrate d'o-toluidine, il se forme au bout de 24 heures un abondant précipité noir verdâtre, que la lessive de soude fait passer au noir violacé et dont l'éther extrait une matière violette. La solution violette est-elle agitée avec de l'acide acétique très dilué, il se précipite un corps bleu, que les acides énergiques font virer au vert; l'eau rétablit la couleur bleue. Ce précipité, d'un bleu pur, qui est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, se comporte comme le sel d'une base violette, soluble dans l'éther.

Avec le chlorate de cuivre, même à la température ordinaire, l'o-toluidine se change en une matière d'un vert bleu foncé, qui passe au noir violacé lorsqu'on l'attaque à l'ébullition par le carbonate sodique. Une dissolution de chlorhydrate additionnée de chlorure cuivreux et de nitrite de sodium fournit de l'orthochlorotoluène, mais le rendement est peu satisfaisant (Sandmeyer).

Les hypochlorites, les acides nitrique, chromique, iodique, donnent également des réactions colorées. Avec une solution sulfurique, l'acide chromique fournit un soluté bleu, qui, étendu d'eau, devient d'un rouge violacé très stable (Rosentiehl). En présence d'un peu d'acide nitrique, la solution sulfurique prend une teinte orange (Lorenz). Oxydée par la permanganate de potassium, l'otoluidine engendre des corps azoïques, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique (Van Dorp et Hoogewerff).

D'après Berthelot, lorsqu'on chauffe l'o-toluidine avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré, il y a formation d'ammoniaque et d'hydrure d'heptylène :

$$C^{14}H^{9}Az + 5H^{2} = AzH^{3} + C^{14}H^{16}.$$

Avec 20 p. d'acide iodhydrique saturé, on obtient seulement du toluène, accompagné d'une trace de benzine.

Les haloïdes engendrent des dérivés de substitution qui seront décrits plus loin.

Avec l'acide sulfurique fumant, on observe la formation de deux acides orthoamidocrésylsulfureux isomériques.

Les réactions qu'on observe avec les autres réactifs : acides formique, acétique et oxalique, éther chloroxycarbonique, urée, sulfure de carbone, chlorure de phosphore, etc., sont toutes analogues à celles des monamines primaires aromatiques en général, et à celles de l'aniline en particulier.

En présence du chlorure de zinc, les alcools agissent à une température élevée, avec formation de bases qui renferment le radical alcoolique dans le noyau. C'est ainsi que l'alcool éthylique donne naissance à l'*amido-méthyléthylbenzine*, au méthyléthylaniline $(C^{2}H^{2})(C^{4}H^{4})(C^{12}H^{7}Az)$; que l'alcool butylique fournit l'*amido-méthylbutylbenzine* $(CH^{3} : AzH^{2} : C^{4}H^{9} = 1 : 2 : 3)$, tandis que l'alcool isobutylique donne un corps isomérique $(CH^{3} : AzH^{2} : C^{4}H^{9} = 1 : 2 : 5)$ (Benz, Effront).

L'anhydride acétique, en présence du chlorure de zinc, fournit également un dérivé acétylé, $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{9}Az)$, en atomes :

$$C^{9}H^{11}AzO = C^{6}H^{3}(COCH^{3}).CH^{3}.AzH^{2}.$$ [1].

1. Klingel. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 1613. 1884.

Le chlorure de benzylidène, $C^{14}H^{6}Cl^{2}$, chauffé en vase clos avec l'orthotoluidine, engendre une base qui donne une coloration bleue sous l'influence du chlorure mercurique (Böttinger).

Enfin l'aldéhyde benzoïque, traitée par l'o-toluidine, se transforme en un dérivé de condensation bouillant à 314° (Étard).

SELS D'ORTHOTOLUIDINE.

Les sels d'orthotoluidine ont été surtout étudiés par Rosenstiehl, Beilstein et Kuhlberg. Ils cristallisent facilement et colorent le bois de sapin en jaune. Ils sont généralement moins solubles que ceux d'aniline et plus solubles que ceux de la paratoluidine.

L'o-toluidine étant une base moins forte que la p-toluidine, celle-ci la déplace en majeure partie de ses combinaisons salines.

Les sels étant préparés avec la base récemment distillée sont incolores; mais ils sont peu stables, car ils se colorent lentement à l'air ou à la lumière, surtout à l'état de dissolution; celle-ci devient d'abord rose, puis d'un rouge violacé, avant de se troubler et de laisser déposer des flocons d'un noir verdâtre.

Quelques-uns de ces sels perdent de l'eau lorsqu'on les chauffe et se transforment en o-toluides.

Chlorhydrate d'o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az.HCl + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}Az.HCl + H^{2}O$.

Il cristallise en prismes incolores, orthorhombiques, efflorescents; il contient deux molécules d'eau, qu'il perd à 80°; un peu au-dessus de cette température, il émet des vapeurs.

Il est assez soluble dans l'eau, car 100 p. d'eau à 15°,5 en prennent 37,4, et le soluté se sursature aisément. Il est très soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{9}Az.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

est en aiguilles jaunes, brillantes, peu solubles dans l'eau. Il se forme aisément à l'aide de dissolutions étendues. C'est un sel double peu stable, qui se décompose facilement sous l'influence de la lumière ou de la chaleur : il noircit déjà vers 50°, et son soluté ne peut pas être chauffé au delà de 30°, sans l'altérer; dans ce dernier cas, il se dépose une poudre noire, formée de platine réduit et de noir d'aniline, tandis qu'il reste une matière violette en dissolution.

Le *bromhydrate d'o-toluidine* cristallise facilement en prismes rhombiques volumineux.

L'*iodhydrate* est en prismes rhombiques, hygroscopiques, décomposables en partie par l'eau (Staedel).

Azotate d'o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az.AzO^{6}H$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}Az.AzO^{3}H$.

Ce sel est en prismes incolores, orthorhombiques, larges et aplatis, ordinairement terminés par un pointement octaédrique (Rosenstiehl).

Il est moins soluble dans l'eau que les nitrates d'aniline et de p-toluidine (Schad).

Sulfate neutre d'o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^{9}Az)^{2}.S^{2}H^{2}O^{8}+2H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $(C^{7}H^{9}Az)^{2}.SH^{2}O^{4}+2H^{2}O$.

Il est en larges tablettes rectangulaires. 100 p. d'eau à 15° en dissolvent 8p,3. (Rosenstiehl).

A l'état anhydre, il est en petits cristaux qui se colorent à l'air en violet, puis en vert. 100 p. d'eau à 19°,2 en dissolvent 10 p. et 160 p. d'alcool à 89° en prennent 23p,5, à la température de 16°,5. (Beilstein et Kuhlberg).

Le *sulfate acide* a été préparé par Wellington et Tollens. On emploie dix fois la quantité théorique d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. Par concentration à une douce chaleur, il se dépose par le refroidissement des aiguilles ayant pour formule :

$$C^{14}H^{9}Az.S^{2}H^{2}O^{8},$$

Ces aiguilles se transforment en sulfate neutre par simple cristallisation dans l'eau.

Formiate d'o-toluidine.

Une solution de la base, dans l'acide formique à 60 %, ne cristallise pas à la température ordinaire; au-dessous de zéro, elle se prend en une masse d'aiguilles entrelacées, qui se liquéfient de nouveau dès que la température s'élève un peu au-dessus de zéro.

La chaleur transforme ce sel en eau et formo-o-toluide.

Oxalates d'o-toluidine.

On connaît deux combinaisons avec l'acide oxalique.

1° L'*oxalate acide*,

$$C^{14}H^9Az.C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

qui cristallise en prismes clinorhombiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool; l'éther en prend 0,42 à 17°, et 0,47 à 18°.

2° L'*oxalate neutre*,

$$(C^{14}H^9Az)^2.C^4H^2O^8,$$

qui se présente sous forme de petites paillettes anhydres, nacrées, flexibles.

100 p. d'eau, à 21°, en prennent 2p,38; 100 p. d'alcool à 84°, 2p,68, et 100 p. d'éther, 0,65 (Beilstein et Kuhlberg).

D'après Rosenstiehl et Nikiforow, 100 p. d'éther, à 11°, en dissolvent 0,26; 0,37 à 18°, et 0,62 à 35°.

Ce sel s'altère au contact de l'eau; par une ébulltion prolongée avec ce liquide, il prend les éléments de l'eau et se transforme en ortho-crésyloxamate d'o-toluidine.

Le *tartrate d'o-toluidine* cristallise en aiguilles incolores.

Chlorozincate d'o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.ZnCl.$
{ Atom. . . $(C^7H^9Az)^2.ZnCl^2.$

On obtient ce dérivé en mélangeant des solutions concentrées de chlorhydrate d'o-toluidine et de chlorure de zinc; en refroidissant un peu au-dessous de zéro, il se dépose sous forme de belles tables incolores, groupées concentriquement. Il ne fond pas encore à 205°; mais il se colore à l'air. Il est très soluble dans l'eau et la solution a une grande tendance à la sursaturation (Bilanow).

On a encore signalé, comme produits d'additions, des combinaisons de l'orthotoluidine avec les corps suivants :

Le *sublimé*,

$$C^{14}H^9Az.HgCl(?),$$

corps cristallisable, fusible à 113-115°, mais en se décomposant; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. A chaud, il reproduit ses générateurs.

Le *bromure mercurique*,

$$C^{14}H^9Az.HgBr,$$

dont les cristaux aciculaires fondent à 103-104°. (Klein.)

L'*iodure mercurique*,

$$C^{14}H^{9}Az.HgI,$$

composé peu stable, qui se décompose, sans fondre, vers 40-50°. (Klein.)

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'O-TOLUIDINE

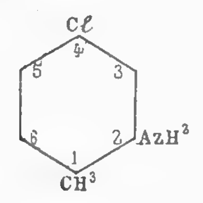
Les dérivés par substitution de l'o-toluidine sont encore imparfaitement connus. Comme on devait s'y attendre, on y rencontre des cas nombreux d'isomérie. On admet, dans la théorie atomique, que ceux qui sont actuellement connus renferment les groupes substitués dans le noyau benzinique, en raison de leur grande stabilité vis-à-vis des réactifs.

Dérivés chlorés, bromés, iodés et nitrés.

Parachloro-o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{8}ClAz.$
Atom. . . $C^{7}H^{8}ClAz = CH^{3}.C^{6}H^{3}\langle{}^{(AzH^{2})}_{Cl.}$

$$(CH^{3} : AzH^{2} : Cl = 1 : 2 : 4).$$



La parachloro-orthotoluidine dérive par réduction du p-chloro-o-nitrotoluène. Elle cristallise en lamelles fusibles à 18°. (Beilstein et Ruhlberg.)

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{8}ClAz.HCl,$$

cristallise sous forme de petites tablettes.

L'*azotate*,

$$C^{14}H^{8}Cl.AzO^{6}H,$$

est sous forme de larges aiguilles qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Le *sulfate* cristallise en lamelles incolores.

Wroblewsky paraît avoir obtenu le même dérivé, à l'état impur, en réduisant l'α-chloronitrotoluène, bouillant à 145°. Il le décrit comme un liquide bouillant à 238°, ayant pour densité 1,185, ne se solidifiant pas à — 20°.

Le *chlorhydrate*, auquel il donne pour formule,

$$C^{14}H^8ClAz.HCl + H^2O^2,$$

est en cristaux prismatiques brillants, pouvant être sublimés, à la manière du sel ammoniac.

L'*azotate* est en prismes fusibles à 179°, mais en se décomposant. 100 p. d'eau en dissolvent seulement 2,855 à 17°.

Chloro-orthotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8ClAz$.
Atom. . . C^7H^8ClAz.

(1 : 2 : 3).

Lorsqu'on réduit l'o-nitrotoluène par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange d'o-toluidine et d'o-toluidine monochlorée. Cette dernière, qui cristallise en lamelles incolores, fond à 29°,5 et bout à 241°. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^8ClAz.HCl,$$

est en tables minces, très solubles.

L'azotate est en lamelles quadrilatères, solubles dans 26,9 p. d'eau à 19°. (Beilstein et Ruhlberg.)

Dichloro-o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Cl^2Az$.
Atom. . . $C^7H^7Cl^2Az$.

$[CH^3 : Cl : Cl : AzH^2 = 1 : 2 : 4 : 6\ (?)]$.

Dérivé dichloré obtenu par Wroblewsky en réduisant le dichloronitrotoluène. Il cristallise en lamelles fusibles à 88°, bouillant à 259°, ne paraissant pas susceptibles de s'unir aux acides.

(a-) *Métabromo-orthotoluidine.*

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz$.
Atom. . . $C^7H^8BrAz = CH^3.C^6H^3Br.AzH^2$.

$(CH^3 : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 5)$.

Elle a été obtenue par Wroblewsky au moyen du brome et de l'o-toluidine. Grete l'a préparée en prenant pour point de départ le m-bromo-o-nitrotoluène. On l'obtient plus facilement en saponifiant, par la potasse alcoolique, l'acéto-m-bromo-orthotoluide; après avoir chassé l'alcool, on distille la base dans un courant de vapeur d'eau et on la purifie par cristallisation dans l'alcool.

Elle cristallise en grands octaèdres, fusibles à 57°,5, bouillant sans décomposition à 240°; lorsqu'elle est fondue, elle ne se solidifie que très lentement. Elle est fort peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^8BrAz.HCl,$$

est en prismes incolores, nacrés, solubles dans l'eau et dans l'alcool; l'acide chlorhydrique le précipite de sa solution aqueuse. Après avoir été sublimé, il se présente sous forme d'une masse qui ressemble au chlorure d'ammonium.

L'*azotate*,

$$C^{14}H^8BrAz.AzO^6H,$$

est sous forme d'aiguilles fusibles à 183°, mais en se décomposant. 100 p. d'eau en dissolvent 4,92, à la température de 17°.

Le *sulfate*,

$$(C^{14}H^8BrAz)^2.S^2H^2O^8 + 3Aq,$$

cristallise dans l'eau bouillante en petites tables incolores nacrées.

L'*oxalate*,

$$(C^{14}H^8BrAz)^2.C^4H^2O^8,$$

est en longues aiguilles réunies en faisceaux. (Grete.)

(v-) *Métabromo-o-toluidine.*

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz$.
Atom. . . C^7H^8BrAz.

$(CH^3 : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 3)$.

Obtenue par Nevile et Winther en réduisant le (v-)-bromo-o-nitrotoluène.

Liquide que le brome transforme en dibromo-o-toluidine, fusible à 46° ($CH^3 : AzH^2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5$).

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, à 160°, cette base donne de la dibromotoluidine et la bromotoluidine fusible à 55°.

Parabromo-o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz$.
Atom. . . C^7H^8BrAz.

($CH^3 : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 4$).

C'est un produit de réduction du p-bromo-o-nitrotoluène. (Körner, Hübner et Wallach, Wroblewsky.) On l'obtient en réduisant ce dérivé par l'étain et l'acide chlorhydrique; on ajoute un lait de chaux au produit de la réaction, et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Elle est en lamelles fusibles à 32° (Roos), à 30°,5 (Hübner et Wallach, Heymann), à 27° (Körner). Wroblevsky et Kürbatow l'ont obtenue sous forme d'un liquide, qui ne se solidifie qu'à — 2°. Elle bout à 253-257°.

Le *chlorhydrate*,

$C^{14}H^8BrAz.HCl$,

se présente sous forme de grandes lames incolores, rhombiques, avec deux angles tronqués; il est sublimable en lamelles. 100 p. d'eau, à 16°, en dissolvent 1 p. 69.

L'*azotate*,

$C^{14}H^8BrAz.AzO^6H$,

est en fines aiguilles soyeuses, parfois en grandes tables rhombiques. 100 p. d'eau, à 11°,5, en prennent seulement 0,827 (Wroblevsky); 0,58 à 17°,5 (Roos); 0,9 à 17°. (Heynemann.)

Le *sulfate* est sous forme de feuillets incolores.

Ortho-m-dibromo-orthotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br^2Az$.
Atom. . . $C^7H^7Br^2Az = CH^3.C^6H^2Br^2.AzH^2$.

[1 : 2 : 3 : 6 ou 1 : 2 : 5 : 6].

On la prépare en faisant barboter de l'air chargé de vapeurs de brome (2 mol.) dans une solution aqueuse de chlorhydrate d'orthotoluidine : l'action est vive et le mélange ne tarde pas à se troubler. On additionne le produit d'un lait de

chaux, on distille dans la vapeur d'eau, ce qui fournit une masse blanche, solide, de dibromotoluidine.

Elle cristallise en aiguilles nacrées, fusibles à 46° (Nevile, Winther), à 50° (Wroblevsky), à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Elle ne paraît pas susceptible de fournir des sels avec les acides.

L'acide nitreux, en présence de l'alcool, la transforme en ortho-m-dibromotoluène, fusible à 42°,5. (Wroblevsky.)

Tribromo-o-toluidines.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6Br^3Az$.
Atom. . . $C^7H^6Br^3Az$.

1° *Modification α.*

Elle a été préparée par Gerver en faisant réagir directement trois molécules de brome sur l'orthotoluidine.

Elle est en longues aiguilles fusibles à 105-106°. Peut-être est-elle identique avec la modification suivante :

2° *Modification β.*

Elle prend naissance, en même temps qu'un acide sulfoné dibromé, lorsqu'on ajoute du brome à une solution aqueuse d'acide orthamido-m-crésylsulfureux; on purifie le précipité, qui se forme dans ces circonstances, par distillation avec la vapeur d'eau et par purification dans l'alcool.

On obtient ainsi de longues aiguilles incolores, sublimables, fusibles à 112°, non susceptibles de se combiner aux acides [1].

Para-iodo-orthotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8IAz$.
Atom. . . C^7H^8IAz.

($CH^3 : AzH^2 : I = 1 : 2 : 4$).

Cette base a été préparée par Heynemann en réduisant le p-iodo-o-nitrotoluène par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Elle est en cristaux aciculaires, incolores, fusibles à 48-49°; elle bout vers 273°, mais en se décomposant partiellement; l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone la dissolvent facilement.

L'*azotate*,

$$C^{14}H^8IAz.AzO^6H,$$

cristallise dans l'eau en lamelles incolores, nacrées; 100 p. d'eau, à 16°, en prennent seulement 0 p. 95.

1. Gerver. Liebig's *Ann. der Ch. und Ph.*, t. CLXIX, 373.

Le dérivé diazoïque, correspondant à ce nitrate, est décomposé par l'eau, même à froid, en donnant des aiguilles jaunes, qui constituent sans doute un *dinitro-iodocrésol*, $C^{14}H^6(AzO^4)^2O^2$, en atomes :

$$CH^3.C^6H(AzO^2)^2.OH.$$

Ce dérivé dinitré fond à 165° et détone un peu au-dessus de cette température; il est soluble dans la soude caustique, mais ce soluté est précipité par l'acide chlorhydrique (Heynemann).

Dibromo-iodo-orthotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6Br^2IAz$. / Atom. . . $C^7H^6Br^2IAz$.

$$[CH^3 : AzH^2 : Br : I : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5].$$

Obtenue par Wroblevsky en réduisant le dimétadibromo-p-iodo-orthonitrotoluène.

Elle cristallise en aiguilles incolores, fondant à 64°, insolubles dans l'alcool. L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, la transforme lentement en orthotoluidine, à la chaleur du bain-marie.

Dibromo-diiodo-orthotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5Br^2I^2Az$. / Atom. . . $C^7H^5Br^2I^2Az$.

$$[CH^3 : AzH^2 : Br : I : Br : I = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6].$$

Produit de réduction du dibromo-diiodonitrotoluène, fusible à 129°. Corps solide, qui régénère l'orthotoluidine par l'eau et l'amalgame de sodium; mais pour que la réduction soit complète, il faut chauffer au bain-marie pendant très longtemps, six semaines environ (Wroblevsky).

O-nitro-orthotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8(AzO^4)Az$. / Atom. . . $C^7H^8(AzO^2)Az$.

$$(CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 6).$$

On la prépare en prenant pour point de départ le nitrotoluène liquide, obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'o-nitrotoluène.

Elle est en aiguilles jaune clair, fusibles à 94°,5. Le nitrite d'éthyle la ramène à l'état d'orthotoluidine.

Son dérivé acétylé fond à 155°,5, tandis que le dérivé *benzoylé* ne fond qu'à 145-146° (Cunerth).

Lorsqu'on réduit par le sulfure d'ammonium le dinitrotoluène, fusible à 60-61°, on obtient, suivant Städel, une nitrotoluidine fusible à 90-91°, cristallisable en aiguilles ou en lamelles jaunes, qu'on peut convertir, en passant par le dérivé diazoïque, en o-nitrotoluène, o-toluidine, o-crésol et acide salicylique. D'autre part, la nitration de la phtalyl-o-toluidine fournit deux dérivés nitrés, que l'ammoniaque alcoolique convertit à 100° en deux nitrotoluidines, qu'on peut séparer par la cristallisation de leurs chlorhydrates : l'une fond à 90-91° et constitue l'o-nitrotoluidine (1 : 2 : 6); l'autre ne fond qu'à 109° et correspond au p-nitrotoluène.

Suivant Ullmann, la réduction du nitrotoluène liquide engendre un mélange de deux isomères, l'un d'eux étant l'o-nitro-orthotoluidine fusible à 91°,5, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

M-nitro-orthotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^7H^8(AzO^2)Az$.

($CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 5$).

Elle a été préparée par Beilstein et Kuhlberg en chauffant en vase clos l'acéto-orthotoluide m-nitré avec de l'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau, ou encore, en décomposant ce corps à l'ébullition par la potasse alcoolique; on la purifie par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool étendu.

L'eau bouillante, qui n'en prend que de petites quantités, la laisse déposer par le refroidissement sous forme de petites aiguilles d'un jaune citron; en se desséchant, ces aiguilles se réunissent sous forme d'une masse feutrée.

Elle cristallise dans l'acide azotique étendu en aiguilles jaunes aplaties, brillantes. Elle fond à 127-128° et se dissout facilement dans l'alcool concentré.

Traitée par le nitrite d'éthyle, elle donne du m-nitrotoluène; le brome, par le remplacement du groupe azoté (AzH^2), engendre de l'o-bromo-m-toluène.

P-nitro-orthotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^7H^8(AzO^2)Az$.

($CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4$).

D'après Nötling et Colin, ce troisième isomère prend naissance lorsqu'on dissout l'o-toluidine dans 10 p. d'acide sulfurique et qu'on ajoute de l'acide nitrique au mélange refroidi. Cette base fond à 107°.

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'anhydride acétique, on obtient le dérivé

acétylé correspondant, $C^4H^2O^2[C^{14}H^8(AzO^4)Az]$, corps qui cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 150-151°.

En dissolvant 100 p. de son sulfate dans 2500 grammes d'eau additionnée de 250 p. d'acide sulfurique, et en ajoutant à basse température 66 centimètres cubes de nitrite de sodium à 52-53 %, il se dégage de l'azote à l'ébullition et on obtient des flocons volumineux de *nitro-o-crésylol*, $C^{14}H^7(AzO^4)O^2$, corps qui cristallise dans la ligroïne bouillante en aiguilles jaunes, fusibles à 106-108°, et qui, par réduction, se transforment en *amidocrésylol*, identique à celui qui a été obtenu par Wallach en prenant pour point de départ la m-crésylènediamine.

Enfin, lorsqu'on dissout la nitro-o-toluidine dans 2 molécules d'acide nitrique, on la change en dérivé diazoïque ; on verse la liqueur dans l'acide azotique chaud à 1,53, et on fait bouillir. Par le refroidissement, il se sépare une huile jaune, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool ou dans l'acétone. Ce corps, qui fond à 102°, donne à chaud, avec les alcalis, de l'acide nitreux ; avec l'aniline, de la diazo-amidobenzine (Nötling et Collin).

M-nitro-orthotoluidine.

CH (4)
CH (5) — (3) C.AzO^2
CH (6) — (2) C.AzH^2
C.CH^3 (1)

$(CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 3)$.

On introduit 40 grammes d'acétotoluide dans un mélange refroidi de 150 grammes d'acide azotique fumant et de 50 grammes d'acide acétique. Après quelques heures, on précipite par l'eau, on dissout le précipité acétonitré dans l'alcool, on fait bouillir avec la quantité de potasse nécessaire pour enlever le groupe acétique, on ajoute à la solution le tiers de son volume d'eau chaude et on laisse refroidir. Il se dépose des aiguilles jaunes, fusibles a 128° (m-nitro-o-toluidine de Beilstein et Kuhlberg) et des lamelles fusibles à 158°. Ces dernières constituent un nitro-acétotoluide non saponifié, soluble dans l'alcool et la benzine, peu soluble dans l'éther, que l'acide chlorhydrique concentré et bouillant transforme en une nouvelle nitrotoluidine.

Elle fond à 97° ; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc. L'acide azoteux la transforme en m-nitrotoluène. Par oxydation, elle fournit de l'acide m-nitrobenzoïque ; par réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, de l'o-m-toluylendiamine (Lellmann et Wurthner).

Dinitro-o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^7H^7(AzO^2)^2Az$.

($CH^3 : AzH^2 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 3 : 5$).

Obtenue par Städel, en traitant par l'ammoniaque alcoolique l'éther dinitro-o-crésoléthylique ou l'éther dinitro-o-crésol p-nitrobenzylique.

Elle cristallise en prismes jaunes ou en longues tablettes, fusibles à 208°, à peine solubles dans l'alcool bouillant, exigeant 100 parties de toluène bouillant pour se dissoudre.

Bromonitro-o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^7H^7Br(AzO^2)Az$.

($CH^3 : AzH^2 : AzO^2 : Br = 1 : 2 : 3 : 5$).

On attaque par le brome l'o-acéto-toluide, ce qui fournit un dérivé bromé qu'on traite par l'acide nitrique fumant. Il ne reste plus qu'à décomposer la combinaison acétylée par un lait de chaux bouillant (Wroblewski).

Elle cristallise en prismes orangés, fusibles à 139° (Nevile et Winther).

Un *dérivé isomérique,*

($CH^3 : AzH^2 : Br : AzO^2 = 1 : 2 : 3 : 5$),

a été obtenu par Nevile et Winther en traitant par le brome la m-nitro-orthotoluidine.

C'est un corps fusible à 180-181°, que le nitrite d'éthyle transforme en bromonitrotoluène symétrique.

Amines dérivées de l'orthotoluidine.

Méthyl-o-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az = C^2H^2[C^{14}H^9Az]$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az = C^7H^7.AzH(CH^3)$.

Obtenue à l'état de pureté par Nötling en faisant réagir l'hydrogène naissant sur la nitrosométhyltoluidine.

Elle bout à 207-208°; sa densité à 15° est égale à 0,973. Son odeur rappelle celle de la méthylaniline.

La *nitrosométhyltoluidine* comme la nitrosométhylaniline, se prépare au moyen de la méthyltoluidine brute. Pour obtenir cette dernière on chauffe sous pression, pendant douze heures, le mélange suivant :

O-toluidine.	750	grammes.
Alcool méthylique.	100	—
Acide chlorhydrique.	700	—

Le *chloroplatinate de méthyl-o-toluidine*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est sous forme d'aiguilles jaunâtres.

L'acide nitreux transforme la méthyl-o-toluidine en une nitrosamine huileuse jaunâtre, possédant une odeur aromatique qui rappelle celle de l'essence d'amandes amères ; on peut la distiller avec la vapeur d'eau, mais elle se colore rapidement à l'air en violet.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{16}H^{11}Az),$$

cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 55-56°, distillant sans décomposition vers 260°. On l'obtient en traitant la base par l'anhydride acétique.

Diméthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az = (C^2H^2)^2.C^{14}H^9Az.$
Atom. . . $C^9H^{13}Az = C^7H^7.Az(CH^3)^2.$ }

Obtenue par Thomsen, en soumettant à la distillation l'hydrate de triméthyltoluidine ; par Nötling et Boasson, par l'action de l'iodure de méthyle sur l'o-toluidine, de manière à obtenir un iodure de triméthyl-tolylammonium, qu'on transforme en hydrate par l'oxyde d'argent, cet hydrate étant soumis ensuite à la distillation sèche.

Hofmann est arrivé au même résultat en chauffant à une haute température l'iodure de triméthylphénylammonium.

Liquide bouillant à 183° (Nötling).

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{18}H^{13}Az.HCl.PtCl^2.$$

D'après Wurster et Roser, il existe une combinaison ferrocyanique ayant pour formule

$$(C^{18}H^{15}Az)^2H^5Fe^2Cy^6 + 9Aq.$$

Iodure de triméthyltoluidine.

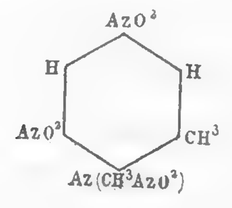
Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{16}AzI$.
{ Atom. . . $C^{10}H^{16}AzI = C^7H^7Az(CH^3)^3I$.

Ce dérivé a été préparé par Thomsen, en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'orthotoluidine, ou encore en chauffant l'iodure de triméthylaniline à 220-230° (Hofmann).

Dinitro-o-tolylméthylnitramine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^8(AzO^4)^3Az$.
{ Atom. . . $C^8H^8(AzO^2)^3Az = C^6H^2(AzCH^3.AzO^2).(AzO^2)^2$.

$$(AzCH^3AzO^2 : CH^3 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4 : 6).$$



Par l'action de l'acide azotique fumant, les anilines bisubstituées fournissent des dérivés tétranitrés.

Lorsqu'on traite par le même réactif la diméthyl-o-toluidine, on obtient seulement un dérivé trinitré, qui appartient à la classe des nitramines.

La dinitro-o-crésylméthylnitramine fond à 119-120°. La potasse la transforme en dinitrocrésol, $C^{14}H^6(AzO^4)^2O^2$; en atomes,

$$C^6H^2(OH).CH^3(AzO^2)^2 \quad [OH : CH^3 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4 : 6].$$

Ce crésol traité par l'ammoniaque donne la dinitro-o-toluidine, fusible à 209° (Von Ronsburgh).

Par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique, cette nitramine donne une triamine, ayant pour formule atomique

$$C^6H^2(AzCH^3.H).(AzH^2)^2.$$

La *dinitro-o-crésyléthylnitramine*, homologue supérieur de la précédente, se prépare d'une manière analogue.

Elle fond à 71-72°.

Phényltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az = C^{12}H^{4}(C^{14}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az = C^{7}H^{7}.AzH(C^{6}H^{5})$.

Elle se forme, en même temps que la diphénylamine et la ditolylamine, lorsqu'on chauffe à 280° l'o-toluidine avec du chlorhydrate d'aniline (Girard).

Elle fond à 41° et bout à 298°. L'acide azotique la colore en bleu violet.

Ditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az = C^{14}H^{6}(C^{14}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az = AzH(C^{7}H^{7})^{2}$.

Syn. : *Di-orthocrésylamine.*

Elle se rencontre parmi les produits de la réaction de l'o-toluidine sur le chlorhydrate d'aniline, vers 280°. Dans la première phase de l'opération, il se produit une certaine quantité de chlorhydrate d'orthotoluidine ; ce sel, en présence de l'orthotoluidine, fournit du chlorure d'ammonium et de la ditolylamine.

Elle est liquide et reste telle, même dans un mélange d'anhydride carbonique et d'éther. Elle bout à 304-308° (Willm et Girard).

Acides sulfoniques de l'orthotoluidine.

On connaît trois acides crésylsulfureux orthamidés. On les obtient au moyen de l'acide sulfurique fumant.

1° ACIDE ORTHAMIDO-M-CRÉSYLSULFUREUX.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az.S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}Az.SO^{3}H = CH^{3}.C^{6}H^{3} \langle {(AzH^{2}) \atop (SO^{3}H)}$.

$[CH^{3} : AzH^{2} : SO^{3}H = 1 : 2 : 3$ ou $1 : 2 : 5]$.

Lorsqu'on chauffe à 160-180° pendant quelques heures, l'orthotoluidine avec le double de son poids d'acide sulfurique fumant, il se forme deux acides sulfonés isomériques, qui restent mélangés à du sulfate d'orthotoluidine non transformé. Le produit de la réaction est étendu d'eau, saturé par le carbonate de baryum et additionné d'un excès d'hydrate de baryum. Après avoir distillé,

tant qu'il passe de l'orthotoluidine avec les vapeurs aqueuses, on traite le résidu par l'acide sulfurique employé en quantité strictement nécessaire pour enlever la baryte. Par concentration, il se dépose des cristaux d'acide orthamido-m-crésylsulfureux, l'acide isomère restant dans les eaux mères (Gerver).

D'après Limpricht, il est préférable de préparer l'éthylsulfate d'orthotoluidine au moyen de l'oxalate d'orthotoluidine et de l'éthylsulfate de calcium : chauffé vers 200°, ce sel se dédouble en alcool et en acide orthamido-m-crésylsulfureux :

$$S^2H(C^4H^5)O^8.C^{14}H^9Az = C^4H^6O^2 + C^{14}H^9Az..S^2O^6.$$

Il se forme encore en réduisant par le sulfure d'ammonium l'acide orthonitro-m-crésylsulfureux (Pechmann).

L'acide orthamido-métacrésylsulfureux est en tables ou en prismes clinorhombiques jaunâtres, retenant une molécule d'eau de cristallisation qui s'élimine à 120°. Il est efflorescent dans l'air sec. Chauffé au-dessus de 120°, il se décompose sans entrer en fusion.

A 17°,5 100 parties d'eau en prennent 6p,468, et 100 parties d'alcool à 70°, 2p,105 seulement. Il est très soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool absolu, la benzine, l'éther, le chloroforme. Avec le perchlorure de fer, surtout à chaud, sa solution aqueuse se colore en jaune rouge intense.

Fondu avec la potasse, il régénère l'orthotoluidine.

Avec le brome, sa solution aqueuse donne un précipité tribromé d'orthotoluidine ; en même temps il se forme un acide dibromo-orthamido-crésylsulfureux.

C'est un acide monobasique dont tous les sels, sauf celui d'argent, sont très solubles dans l'eau.

Le *sel potassique*,

$$C^{14}H^8KAz.S^2O^6 + Aq,$$

se dépose dans l'alcool faible en petits cristaux soyeux.

Le *sel sodique*,

$$C^{14}H^8NaAz.S^2O^6 + H^2O^2,$$

est en cristaux pennés, moins solubles dans l'alcool étendu que le sel précédent.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^8BaAz.S^2O^6 + 7Aq,$$

cristallise en longs prismes à six pans, peu solubles dans l'alcool faible. L'eau de cristallisation partiellement enlevée sous la cloche sulfurique disparaît complètement à 120°.

Le *sel de plomb*, qui ne paraît renfermer qu'un équivalent d'eau, se présente sous forme de prismes à six pans.

Le *sel d'argent,*

$$C^{14}H^8AgAz.S^2O^6,$$

est en petites lamelles incolores, fort peu solubles dans l'eau.

Dérivé diazoïque.

Lorsqu'on traite une solution aqueuse et refroidie d'acide orthamido-m-crésylsulfureux par un courant d'acide azoteux, il y a dégagement d'azote; mais si l'acide est tenu en suspension dans de l'alcool à 95°, et si l'on refroidit fortement, il se forme des cristaux microscopiques incolores, détonant par le choc ou à une chaleur de 110°. C'est un dérivé diazoïque qui répond à la formule

$$C^{14}H^6Az^2S^2O^6,$$

en atomes :

$$C^7H^6Az^2.SO^3 = CH^3.C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} Az = Az \\ SO^2 \end{matrix} \right\rangle O.$$

L'eau le transforme en acide o-crésol-métasulfureux ; l'alcool bouillant, en acide m-crésylsulfureux ; l'acide bromhydrique en acide o-bromo-m-crésylsulfureux (Gerver-Pagel).

2° ACIDE ORTHAMIDO-P-CRÉSYLSULFUREUX.

$$(CH^3 : AzH^2 : SO^3H = 1 : 2 : 4).$$

Suivant Beck, Beilstein et Kuhlberg, il se prépare en dissolvant l'acide orthonitro-p-crésylsulfureux dans un excès d'ammoniaque, saturant le soluté d'acide sulfhydrique et concentrant au bain-marie. Le liquide est filtré et sursaturé par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'acide orthamido-paracrésylsulfureux, qu'on purifie au moyen du noir et par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Lorsque le dérivé orthonitré renferme une quantité notable du dérivé *para*, on obtient un produit qui contient un peu d'acide paramido-orthocrésylsulfureux. Dans ce cas, on transforme le tout en sel de baryum et on fait cristalliser lentement dans l'eau : l'orthamido-p-crésylsulfite, moins soluble que son isomère, se dépose en premier lieu (Weckwarth).

L'acide orthamido-p-crésylsulfureux est en longs prismes à quatre pans, d'un jaune pâle, renfermant une molécule d'eau de cristallisation, qui disparaît dans un air sec.

100 parties d'eau en dissolvent 0,974 à 11°; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool n'en prend pas sensiblement. Sa solution aqueuse est colorée en violet foncé par le perchlorure de fer.

L'acide chlorhydrique ne le décompose pas à 200°; à cette température,

l'acide sulfurique l'attaque notablement et le charbonne légèrement. Avec la potasse caustique en fusion, il se transforme en acide anthranilique; mais si la température est encore plus élevée il y a dégagement d'ammoniaque, et on observe la présence de l'aniline.

Chauffé avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu, il développe l'odeur du quinon; l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium fournissent du trichloro-o-toluquinon.

C'est un acide monobasique dont les sels sont solubles dans l'eau. Chauffés avec du nitrate d'argent, ils se colorent en violet, avec dépôt d'argent.

Le *sel potassique*,

$$C^{14}H^8KAz.S^2O^6 + H^2O^2,$$

se dépose dans l'alcool sous forme de cristaux aiguillés.

Le *sel sodique*,

$$C^{14}H^8NaAz.S^2O^6 + 2H^2O^2,$$

est très soluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles aplaties, brillantes.

Le *sel de calcium* est en tables hexagonales, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^8BaAz.S^2O^6 + 3Aq,$$

cristallise en belles tables qui sont peu solubles dans l'eau froide, et qui perdent leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Le *sel de plomb* est en prismes jaunâtres, anhydres, encore moins solubles que ceux du sel barytique.

Dérivé diazoïque.

Lorsqu'on arrose l'acide orthamido-p-crésylsulfureux avec de l'alcool à 50°, et qu'on fait passer dans le mélange un courant d'acide azoteux jusqu'à disparition des cristaux primitifs, on obtient une poudre blanche, formée de très petits prismes clinorhombiques, constituant un dérivé diazoïque ayant pour formule

$$C^{14}H^6Az^2.S^2O^6,$$

en atomes :

$$C^7H^6Az^2.SO^3 = CH^3.C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} Az = Az \\ SO^2 \end{matrix} \right\rangle O.$$

Ce corps, qui se dissout sans altération dans l'eau froide, est insoluble dans l'alcool. L'eau bouillante, seule ou additionnée d'acide sulfurique, le transforme

en acide orthocrésol-sulfureux ; l'alcool, en acide éthyl-o-crésol-parasulfureux ; l'acide bromhydrique, en acide o-bromo-p-crésylsulfureux. La réaction de l'alcool n'est pas normale, car on devrait obtenir dans ce cas de l'acide p-crésylsulfureux ; l'alcool méthylique fournit, dans les mêmes conditions, de l'acide méthyl-orthocrésol-p-sulfureux.

Lorsqu'on verse à froid l'acide orthamido-paracrésylsulfureux dans l'acide nitrique fumant, c'est le dérivé mononitré du corps diazoïque précédent qui prend naissance :

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})Az^{2}.S^{2}O^{6},$$

en atomes :

$$CH^{3}.C^{6}H^{2}(AzO^{2})\left\langle \begin{matrix} Az=Az \\ SO^{2} \end{matrix} \right\rangle O.$$

Ce composé, que l'eau précipite sous forme d'une poudre blanche, détone par la chaleur ou par le choc ; il n'est pas décomposé par l'alcool bouillant, mais l'eau le transforme en acide nitro-orthocrésol-parasulfureux, tandis que l'acide bromhydrique fournit de l'acide nitro-orthobromo-paracrésylsulfureux (Beck-Beilstein et Ruhlberg-Anna Wolkow).

3° ACIDE ORTHAMIDO-CRÉSYLSULFUREUX.

$$[CH^{3} : AzH^{2} : SO^{3} = 1 : 2 : ?].$$

Cet isomère, qui se trouve dans les eaux mères de l'acide orthamido-m-crésylfureux, se dépose sous forme de petits mamelons jaunâtres mal définis. Il contient de l'eau de cristallisation qu'il perd à 120°.

Les sels, qui sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool, cristallisent difficilement.

Le *sel d'argent*,

$$C^{14}H^{8}AgAz.S^{2}O^{6},$$

est sous forme d'aiguilles microscopiques peu stables (Gerver).

Acide bibromo-orthamido-m-crésylsulfureux.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^{7}Br^{2}Az.S^{2}O^{6} \\ \text{Atom.} \ldots & C^{7}H^{6}Br^{2}Az.SO^{3}H = CH^{3}.C^{6}HBr^{2}\left\langle \begin{matrix} AzH^{2} \\ SO^{3}H. \end{matrix} \right. \end{array} \right.$$

$$[CH^{3} : AzH^{2} : SO^{3}H = 1 : 2 : 3 \text{ ou } 5].$$

On le prépare en ajoutant du brome à une solution d'acide orthamido-métacrésylsulfureux ; on sépare par filtration la tribromo-o-toluidine qui se forme et on neutralise par le baryte. L'acide du sel barytique mis en liberté par

l'acide sulfurique cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores ; ces aiguilles contiennent une molécule d'eau qui se dégage en partie dans l'air sec, en totalité à 120°. Il ne peut être fondu sans altération.

Il est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, très soluble à l'ébullition, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme.

La potasse aqueuse ne le décompose ni à froid ni à chaud ; la potasse fondante paraît le transformer en tribromo-o-toluidine.

Ses sels sont moins solubles que ceux de son générateur.

Le *sel de baryum*,

$$C^2H^6BaBr^2Az.S^2O^6 + 2H^2O^2,$$

est en longues aiguilles incolores qui deviennent anhydres à 100°.

Le *sel de plomb* est également en longues aiguilles incolores contenant 3 équivalents d'eau de cristallisation, qui se dégagent à 120°.

Le *sel d'argent* est sous forme d'un précipité blanc, formé d'aiguilles microscopiques qui s'altèrent à la lumière ou sous l'influence de l'eau bouillante.

Acide bibromo-orthamido-p-crésylsulfureux.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br^2Az.S^2O^6$.
Atom. . . $C^7H^6Br^2Az.SO^3 = CH^3.C^6HBr^2 \langle {AzH^2 \atop SO^3H}$.

$$[CH^2 : AzH^2 : SO^3H = 1 : 2 : 4].$$

Il se prépare comme le précédent, en faisant réagir le brome sur une solution d'acide orthamido-p-crésylsulfureux.

Il cristallise en longues et fines aiguilles dans l'eau ; dans l'alcool, en aiguilles groupées concentriquement. Il contient une molécule d'eau qui se dégage au-dessus de 100° ; vers 150° il se décompose sans entrer en fusion. L'eau et l'alcool bouillants le dissolvent avec facilité.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^6BaBr^2Az.S^2O^6 + 9Aq,$$

est sous forme d'aiguilles groupées en masses sphériques très solubles dans l'eau, perdant leur eau de cristallisation dans le vide sec.

Avec l'acide azoteux on obtient un dérivé diazoïque, qui se présente sous l'aspect d'un précipité blanc, gélatineux, formé d'aiguilles microscopiques, à peine solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'alcool bouillant est sans action sur lui, tandis que l'eau bouillante le transforme en acide bibromo-o-crésol-parasulfureux, et l'acide bromhydrique en acide tribromo-p-crésylsulfureux. Le *dérivé mononitré*, correspondant à ce corps diazoïque, s'obtient directement en attaquant l'acide dibromé par l'acide nitrique fumant et précipitant par l'eau.

Chauffé avec de l'acide bromhydrique, il dégage du brome et se change en acide tribromo-p-crésylsulfureux (Hayduck).

Acide orthamidotoluène-disulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.(S^2O^6)^2$.
Atom. . . $C^7H^7Az.(SO^3H)^2 = C^6H^2.CH^3.AzH^2(SO^3H)^2$.

On l'obtient en chauffant à 160-170°, pendant une heure environ, 1 partie d'acide orthamidotoluène-sulfonique avec 3 parties d'acide sulfurique fortement fumant.

On obtient un corps soluble dans l'eau et dans l'alcool, donnant un dérivé diazoïque que l'eau décompose avec formation d'un dinitro-o-crésylol fusible à 56°. Ce même dérivé diazoïque, bouilli dans l'alcool, se transforme en acide toluène-m-disulfonique ($CH^3 : SO^3H : SO^3H = 1 : 3 : 5$), qui se transforme en orcine lorsqu'on le fond avec les alcalis. D'après cela, l'orcine de Vogt et Henninger, obtenue en partant de l'acide α-chlorotoluène-sulfonique, n'a pu prendre naissance qu'en vertu d'une transposition moléculaire (Nevile et Winther).

Dérivés thiosulfoniques de l'o-toluidine.

Aux acides sulfonés précédents répondent des acides qui n'en diffèrent que par le remplacement d'une molécule d'oxygène par une molécule de soufre : ce sont les dérivés thiosulfoniques de la toluidine (Limpricht).

rsqu'on traite le *chlorure o-nitrotoluène-p-sulfonique*

$$C^{14}H^5(AzO^4)S^2O^4Cl,$$

par le sulfure d'ammonium, il se sépare du soufre, et l'acide acétique après filtration précipite en acide thiosulfonique ayant pour formule $C^{14}H^9Az.(S^2O^4S^2)$; en atomes :

$$C^6H^3(CH^3).AzH^2(SO^2SH).$$
$$(CH^3 : AzH^2 : SO^2.SH = 1 : 2 : 4).$$

Il est sous forme de prismes fusibles à 115°, que l'amalgame de sodium transforme en acide sulfinique.

Le *sel de baryum* cristallise en lamelles rhombiques, retenant deux molécules d'eau.

Le *sel d'argent* constitue des lamelles peu solubles.

Dérivés acides de l'o-toluidine.

FORMO-O-TOLUIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^9AzO^2 = C^2O^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^8H^9AzO = C^7H^7.AzH(CHO)$.

Ce dérivé a été obtenu par Ladenburg, en soumettant à l'action de la chaleur le formiate d'orthotoluidine.

Il cristallise en paillettes nacrées flexibles, fusibles à 50°,5, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'eau acidulée, encore mieux solubles dans les solutions salines de l'orthotoluidine.

Il bout à 288° : une partie passe sans altération; une autre se dédouble en o-toluidine, oxyde de carbone, acide carbonique et méthényldiltolylamine. Un dédoublement analogue a lieu en présence de l'anhydride phosphorique, de l'acide chlorhydrique fumant ou du chlorure de zinc fondu; en même temps, on observe la production d'une petite quantité de nitrile orthotoluique (Rosenstiehl). Enfin, bouilli avec de l'acide sulfurique étendu, il reproduit ses générateurs, l'acide formique et l'orthotoluidine :

$$C^{16}H^9AzO^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4 + C^{14}H^9Az.$$

Polyformotoluide.

Formules { Équiv. . . $(C^{16}H^9AzO^2)^n$.
Atom. . . $[C^7H^7.AzH(CHO)^n]$.

Obtenu par Ladenburg en chauffant parties égales d'acide oxalique et d'o-toluidine, jusqu'à dégagement complet de gaz.

Aiguilles fusibles à 211°, insolubles dans l'éther et dans l'alcool froid, très solubles dans le toluène et dans l'acide acétique, inattaquables par l'acide sulfurique étendu, même à la température de 150°.

ACÉTO-ORTHOTOLUIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzO^2 = C^4H^2O^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^9H^{11}AzO = C^7H^7.AzH(C^2H^3O)$.

On fait bouillir pendant trois jours, dans un appareil à reflux, un mélange d'acide acétique cristallisable et d'orthotoluidine, puis on distille le produit.

L'acéto-orthotoluide, qui passe vers 296°, est purifié par cristallisation dans l'eau.

Récemment, Kelbe a préparé l'acéto-o-toluide en chauffant l'acétamide avec l'o-toluidine, celle-ci déplaçant simplement les éléments de l'ammoniaque :

$$C^4H^2O^2(AzH^3) + C^{14}H^9Az = AzH^3 + C^4H^2O^2(C^{14}H^9Az).$$

Cette réaction est générale[1].

Il est en longues aiguilles incolores, fusibles à 107°, bouillant à 296°, 100 parties d'eau à 19° en prennent 8p,6 (Beilstein et Ruhlberg). Dissous dans 4 parties d'acide acétique concentré, il n'est plus précipité par 80 parties d'eau, tandis que son isomère l'acéto-paratoluide donne un précipité dans les mêmes circonstances.

L'acétotoluide, ainsi que ses dérivés de substitution, est dédoublé à chaud par les acides étendus et par la potasse alcoolique; le permanganate de potassium le transforme par oxydation en acide acétyl-o-amidobenzoïque.

Thiacéto-o-toluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzS^2$.
Atom. . . $C^9H^{11}AzS = C^7H^7.AzH.CS.CH^3$.

Par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure imidé de l'acétotoluide, Wallach a préparé le thiacéto-o-toluide, corps isomérique avec le méthyliso-thiacétanilide et le thiacétométhylanilide.

Le thiacéto-o-toluide est sous forme de beaux cristaux incolores, fusibles à 67-68°, tandis que son isomère, le thiacéto-p-toluide, ne fond qu'à 130-132°.

Acéto-chlorotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}ClAzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{10}ClAzO = C^7H^6Cl.AzH(C^2H^3O)$.

Préparé par Engelbrech en prenant pour point de départ l'o-chlorotoluidine. Corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 139-140°.

Acéto-bromotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}BrAzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{10}BrAzO = C^7H^6Br.AzH(C^2H^3O)$.

L'acéto-o-toluide, en présence de l'eau, est facilement attaqué par le brome ;

1. Kelbe. *Deutsch Chem. Gesellsch.* 1200. 1883.

à peine se forme-t-il dans cette réaction un peu de produits résineux, et la majeure partie du produit cristallise par le refroidissement.

Le produit bromé cristallise en longues aiguilles brillantes, fondant à 156-157°, facilement solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. On l'obtient également pur par l'action du chlorure d'acétyle sur la bromotoluidine, et cette dernière prend facilement naissance lorsqu'on attaque le bromacétoluide par la potasse alcoolique.

Acéto-dibromo-iodotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^8Br^2I.AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^8Br^2IAzO = C^7H^4Br^2I.AzH(C^2H^3O)$.

Dérivé préparé par Wroblewski en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur la dibromo-iodotoluidine.

Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 121°.

Acéto-nitrotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{10}(AzO^2)AzO = C^7H^6(AzO^2).AzH(C^2H^3O)$.

Le corps obtenu par Cunerth en chauffant à 150°, avec de l'anhydride acétique, l'o-nitro-o-toluidine fusible à 94°,5, c'est l'*acéto-o-nitrotoluide*.

Il cristallise en prismes qui fondent à 155°,5.

Beilstein et Kuhlberg ont préparé un isomère, l'*acéto-m-nitrotoluide*, en attaquant l'o-acétotoluide par de l'acide azotique à 45° Baumé. Il cristallise en aiguilles microscopiques, fusibles à 196-197°, peu solubles dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool.

Méthylacétotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{13}AzO^2 = C^2H^2(C^{18}H^{11}AzO^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}AzO = C^7H^7.Az(CH^3).C^2H^3O$.

Corps fusible à 55-56°, bouillant à 260° (Notling).

Éthylacétotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^{18}H^{11}AzO^2)$.
Atom. . . $C^7H^7.Az(C^2H^5).C^2H^3O$.

Liquide bouillant à 254-256° (Reinhardt et Städel).

D'après J. Meyer, l'acide dichloracétique agit sur l'o-toluidine autrement

que l'acide acétique, car il se combine à deux équivalents d'amine pour engendrer l'*acide diortho-toluido-acétique*, corps fusible à 239-240°, auquel on donne pour formule atomique

$$(CH^3.C^6H^4.AzH)^2CH.CO^2H.$$

ORTHO-TOLYLGLYCINE.

Formules { Equiv. . . $C^{18}H^{11}AzO^4 = C^4H^2(C^{14}H^9Az)(O^4)$.
Atom. . . $C^9H^{11}AzO^2 = C^7H^7.AzH.CH^2.CO^2H$.

Syn. : *Ortho-crésylglycocolle.*

On fait bouillir, pendant 15 à 20 minutes, avec de l'eau, le monochloracétate d'orthotoluidine (Staats). Cosack fond un mélange d'o-toluidine et d'acide monochloracétique, ou chauffe le monochloracétate d'o-toluidine avec de la toluidine et de l'eau.

L'o-crésylglycocolle fond à 149-150° et cristallise en cristaux lancéolés (Staats). Suivant Cosack, il est sous forme de paillettes, fusibles à 143°.

Il donne avec les divers solutés métalliques de beaux précipités, les uns colorés, les autres incolores.

La *combinaison cuivrique* a pour formule

$$C^{18}H^{10}CuAzO^4 + H^2O^2.$$

Elle cristallise en petites aiguilles.

En suivant la marche indiquée plus haut, Cosack n'a pas réussi à préparer la méta-crésylglycocolle.

ACIDE OXA-ORTHOTOLUIDIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^9AzO^6$.
Atom. . . $C^9H^9AzO^3 = \begin{matrix} CO.AzH(C^6H^4.CH^3) \\ | \\ CO.OH. \end{matrix}$

Syn. : *Acide o-crésyloxamique.*

Cet acide, dont on ne connait que le sel de toluidine, s'obtient en chauffant à 100-110° l'oxalate neutre d'o-toluidine ; lorsqu'un échantillon, prélevé sur la masse et dissous dans l'eau, ne précipite plus par le chlorure de calcium, on reprend le produit par l'eau et on fait critalliser.

L'*o-crésyloxamate de toluidine*,

$$C^{18}H^9AzO^6.C^{14}H^9Az,$$

est sous forme de belles aiguilles soyeuses, flexibles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il ne peut être ni fondu, ni volatilisé sans décomposition.

Sa solution aqueuse, qui est acide, ne précipite pas par le chlorure de calcium ; avec le chlorure de baryum elle donne des paillettes incolores, nacrées. L'ammoniaque ne l'altère pas, mais la soude en sépare la base à l'ébullition (Rosenstiehl).

OXA-ORTHOTOLUIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{16}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{16}H^{16}Az^{2}O^{2} = CO.AzH(C^{6}H^{4}.CH^{3})^{2}$.

Dans la préparation de l'acide précédent, il se forme une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et dans les dissolvants neutres, paraissant constituer l'oxa-orthotoluide.

Ce corps fond à 120° et cristallise par le refroidissement en lames dures, cassantes. Il entre en ébullition vers 240° : une petite quantité se sublime sans altération, tandis que la plus grande partie se décompose en donnant les mêmes produits que le formo-orthotoluide, plus de l'acide carbonique.

L'acide sulfurique, même concentré, ne paraît pas l'altérer; avec une lessive de soude bouillante, on ne régénère pas d'orthotoluidine (Rosenstiehl).

ORTHO-TOLYLSUCCINIMIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}AzO^{4}$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}AzO^{2} = C^{7}H^{7}.AzC^{4}H^{4}O^{2}$.

Syn. : *Crésylsuccinimide.*

Lorsqu'on chauffe dans une cornue, à feu nu, des quantités équimoléculaires d'acide succinique et d'orthotoluidine, il se sépare de l'eau et la température s'élève assez rapidement au-dessus de 300°.

Vers 320°, on change de récipient et on recueille un liquide huileux, qui prend par le refroidissement une consistance pâteuse. Pour lui enlever son état pâteux, on le dissout dans l'acide sulfurique, on le précipite par l'eau et on le fait cristalliser dans l'eau à deux reprises différentes (Bechi).

Ainsi obtenu, l'ortho-crésylsuccinimide est sous forme d'aiguilles brillantes, fusibles à 75°, bouillant sans décomposition à 338-345°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, moins facilement dans l'éther.

Le permanganate de potassium le transforme par oxydation en acide oxysuccinyl-p-amidobenzoïque.

Tolylsuccinamide.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{14}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{11}H^{14}Az^2O^2 = AzH^2.C^4H^4O^2.AzH(C^7H^7)$.

Syn. : *Crésylsuccinamide.*

On l'obtient en faisant réagir l'ammoniaque alcoolique sur le corps précédent.

A cet effet, on chauffe l'o-crésylsuccinimide, pendant 7 heures, à 100°, avec de l'ammoniaque alcoolique; on chasse l'alcool et l'ammoniaque en excès à la chaleur du bain-marie, et on purifie le résidu par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 160°, décomposables à une haute température en ammoniaque et en o-crésylsuccinimide :

$$C^{22}H^{14}Az^2O^4 = AzH^3 + C^{22}H^{11}AzO^4.$$

Acide tolylsuccinamique.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{13}AzO^6$.
Atom. . . $C^{11}H^{13}AzO^3 = C^7H^7.AzH.C^4H^4O^2.OH$.

A chaud, l'eau de baryte dissout l'o-crésylsuccinimide; en ajoutant de l'acide sulfurique au soluté, il se sépare du sulfate de baryte, et le liquide, après filtration, laisse déposer par le refroidissement des aiguilles incolores, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool.

L'acide crésylsuccinamique est sous forme d'aiguilles brillantes, fusibles à 97°, décomposables à une température plus élevée en eau et crésylsuccinimide :

$$C^{22}H^{13}AzO^6 = H^2O^2 + C^{22}H^{11}AzO^4.$$

Le *sel de baryum*,

$$C^{22}H^{12}BaAzO^6 + Aq,$$

se prépare en faisant passer un courant d'acide carbonique dans une solution d'o-crésylsuccinimide saturée d'eau de baryte. On sépare le carbonate de baryum et on abandonne le liquide à la cristallisation.

Ortho-succino-toluide.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{20}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{18}H^{20}Az^2O^2 = C^4H^4O^2(AzH.C^7H^7)^2$.

Syn. : *Dicrésylsuccinimide.*

On chauffe au bain de sable deux molécules d'o-toluidine avec une molécule

d'acide succinique, on reprend la masse par l'eau, pour enlever le crésylsuccinimide : le résidu est formé de dicrésylsucinimide, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

La réaction se produit d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{9}Az + C^{8}H^{6}O^{8} = 2H^{2}O^{2} + C^{36}H^{20}Az^{2}O^{4}.$$

Le rendement est peu satisfaisant.

L'o-dicrésylsuccinimide cristallise en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau, assez facilement dans l'alcool, surtout à chaud. Il fond à 100° et se décompose à une température plus élevée, en orthotoluidine et o-crésylsuccinimide (Bechi).

Phtalylorthotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{2}O^{4}(C^{14}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{6}H^{4} \langle {CO \atop CO} \rangle Az.C^{6}H^{4}.CH^{3}$.

Corps préparé par Fröhlich en fondant un mélange d'orthotoluidine et d'acide phtalique anhydre.

Aiguilles incolores, fusibles à 182°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther L'ammoniaque alcoolique le transforme en acide phtalyl-o-toluique.

Dérivés carboniques de l'orthotoluidine.

Ortho-tolylurée.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{8}H^{10}Az^{2}O = AzH^{2}.CO.AzH(C^{7}H^{7})$.

Syn. : *Orthocrésylurée.*

Elle prend naissance dans la réaction de l'urée sur l'o-toluidine :

$$C^{14}H^{9}Az + C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}.$$

C'est de l'urée dans laquelle les éléments de l'ammoniaque sont remplacés par une molécule de toluidine.

Elle est très soluble dans l'éther et dans l'alcool, elle se dissout à peine dans l'eau froide, assez facilement dans l'eau chaude.

Cristallisée dans l'alcool, elle est sous forme de paillettes, fusibles à 185° (Cosack).

Ditolylurée.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^2O = CO(AzH.C^7H^7)^2$.

Syn. : *Dicrésylurée.*

Elle se forme dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on chauffe l'o-toluidine avec l'oxychlorure de carbone (Girard);

2° Lorsqu'on la chauffe directement avec de l'urée (Girard);

3° En faisant réagir le chlorure de l'o-isosulfocyanate de crésyle avec une solution alcoolique de potasse (Lachmann) ; ou mieux, en chauffant à 100°, en tubes scellés, ce même chlorure avec de l'eau;

4° Par l'action du cyanamide, à 100°, sur le chlorhydrate d'o-toluidine (Berger);

5° En chauffant simplement avec de l'eau l'o-tolylisocyanate, $C^{16}H^7AzO^2$ (Neville et Winther) :

$$2C^{16}H^7AzO^2 = C^2O^4 + C^{30}H^{16}Az^2O^2.$$

Elle cristallise en fines aiguilles, fusibles à 243° ; elle est insoluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool et dans la benzine, assez facilement dans la nitrobenzine.

Acide o-tolylcarbaminique.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^9AzO^4$.
Atom. . . $C^8H^9AzO^2 = AzH(C^7H^7).CO^2H$.

Par l'action du chlore sur l'o-isosulfocyanate de crésyle, on obtient un chlorure, $C^{16}H^7Az.Cl^2$; en atomes,

$$C^8H^7AzCl^2 = C^6H^4.CH^3.CAzCl^2.$$

Ce corps, qui bout à 218°, est énergiquement décomposé par l'alcool, l'acide acétique cristallisable et la potasse caustique ; dans le dernier cas, on obtient en présence de l'alcool, de l'o-dicrésylurée et un autre composé, l'*ortho-crésyléthyluréthane*, qui est l'éther éthylique d'un acide o-crésylcarbaminique. Cet éther, qui a pour formule,

$$C^4H^4(C^{16}H^9AzO^4),$$

en atomes,

$$C^{10}H^{13}AzO^2 = AzH(C^7H^7).CO^2.C^2H^5,$$

se présente sous forme de beaux cristaux fusibles à 46° (Lachmann), à 45-46° (Neville et Winther), à 42° (Cosack). Il est soluble dans l'alcool, la benzine,

l'essence de pétrole; on peut le distiller dans la vapeur d'eau. On l'obtient encore en faisant réagir l'éther chloroxycarbonique sur l'orthotoluidine.

L'*éther isobutylique correspondant*, $C^8H^8(C^{16}H^9AzO^4)$, en atomes,

$$C^{12}H^{17}AzO^2 = AzH(C^7H^7)CO^2.C^4H^9,$$

a été préparé par Mylius en faisant réagir sur l'o-toluidine l'éther chloroxy-isobutylique.

C'est un liquide huileux, non solidifiable à — 10°, bouillant à 280°, mais se décomposant partiellement en alcool isobutylique et en o-tolylisocyanate.

Ortho-tolylisocyanate.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^7AzO^2$.
Atom. . . $C^8H^7AzO = C^7H^7.Az.CO$.

Syn. : *Isocyanate d'orthocrésyle.*

Il a été obtenu primitivement par Girard en faisant réagir l'anhydride phosphorique sur l'éther tolylcarbaminique.

Neville et Winther l'ont préparé de la même manière, à l'état de pureté, après une seule rectification.

Il est sous forme d'un liquide incolore, fortement réfringent, doué d'une odeur extrêmement pénétrante, qui provoque le larmoiement.

Il bout à 185-186°. L'eau le décompose rapidement en acide carbonique et en diorthocrésylurée (Voy. ci-dessus).

Ortho-tolylthio-urée.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^2S^2$.
Atom. . . $C^8H^{10}Az^2S = AzH^2.CS.AzH(C^7H^7)$.

Syn. : *O-crésylsulfo-urée.*

Elle a été obtenue par Staats en faisant réagir l'ammoniaque sur le sulfocyanate d'o-crésyle.

Elle fond à 155°. Elle est aisément soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, fort peu soluble dans l'éther.

L'*éthyl-o-tolylthio-urée*, $C^{20}H^{14}Az^2S^2$, en atomes,

$$C^{10}H^{14}Az^2S = AzH(C^2H^5).CS.AzH(C^7H^7),$$

s'obtient en faisant réagir l'éthylamine sur cette urée. Ce dérivé, qui fond à 83-84°, cristallise dans l'alcool en beaux prismes, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther.

La *phényl-o-tolylthio-urée* ou *o-crésylphénylsulfo-urée*,

$$C^{28}H^{14}Az^2S^2,$$

en atomes,

$$C^{14}H^{14}AzS = AzH(C^6H^5).CS.AzH(C^7H^7),$$

a été obtenue par Girard avec l'essence de moutarde phénylique et l'o-toluidine; par Staats, en faisant réagir l'aniline sur l'o-tolylsénévol.

Elle cristallise en longues aiguilles, fusibles à 139°, peu solubles dans l'eau, plus facilement dans l'éther, et en toutes proportions dans l'alcool. L'acide chlorhydrique la dédouble en aniline et en o-tolylsénévol.

Di-ortho-tolylthio-urée.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^2S^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^2S = CS(AzH.C^7H^7)^2$.

Dérivé obtenu par Girard en faisant réagir sur l'o-toluidine l'alcool et le sulfure de carbone. Il cristallise en aiguilles fusibles à 165° (G.), à 158° (Berger), bouillant à 216-218° (Ador et Rilliet); il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool chaud, la benzine, l'acide acétique.

L'*o-p-tolyl-thio-urée*, $C^{30}H^{16}Az^2S^2$, s'obtient au moyen de la p-toluidine et de l'o-tolylsénévol (Girard). Aiguilles, que l'acide chlorhydrique dédouble à chaud en ses deux composants.

L'*o-tolylsénévol*, $C^{16}H^7AzS^2 = C^{14}H^6(C^2AzS.SH)$, en atomes,

$$C^8H^7AzS = C^7H^7.Az.CS,$$

s'obtient en décomposant à chaud, par l'acide chlorhydrique, le ditolylthio-urée.

L'*o-tolylthio-uréthane*, $C^{20}H^{15}AzS^2O^2$, a été préparée par Liebermann et Natanson, en chauffant 3 parties d'o-tolylsénévol avec 4 parties d'alcool absolu. C'est un liquide qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant, et qui répond à la formule atomique suivante :

$$C^{10}H^{15}AzSO = C^7H^7.Az.C(SH).OC^2H^5.$$

Il fournit avec le nitrate d'argent un dérivé

$$C^{20}H^{12}AgAzS^2O^2,$$

qui se présente sous forme d'un précipité blanc, insoluble dans l'ammoniaque.

Il donne, avec les iodures de méthyle et d'éthyle, deux dérivés méthylé et éthylé, ayant pour formules atomiques,

$$C^7H^7.Az^2C(SCH^3)(OC^2H^5)\ ;\ C^7H^7.Az.C(SC^4H^5)(OC^2H^5).$$

Glycolide orthocrésylique.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9AzS^2O^4$.
Atom. . . $C^{10}H^9AzSO^2 = C^7H^7.Az.C\langle^{S.CH^2}_{O.CO}$.

On chauffe à 150°, avec de l'alcool absolu, de l'o-tolylsénévol avec de l'acide monochloracétique.

Purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, le dérivé (*o-tolylsénévol-glycolide*) se présente sous forme d'aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 120°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. L'eau de baryte le décompose, à l'ébullition, en acide carbonique, o-toluidine et acide thioglycolique (Völtzkow).

ORTHOTOLYLDIAMIDINES.

Méthényl-di-o-tolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^2 = CH.(AzC^7H^7).AzH(C^7H^7)$.

Elle a été obtenue par Ladenburg en soumettant le formo-toluide seul à l'action prolongée de la chaleur.

On l'obtient directement par l'action du protochlorure de phosphore sur le formotoluide, mélangé d'o-toluidine.

Elle cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 150°-155°, solubles à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{30}H^{16}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

Le *bromure*,

$$C^{30}H^{16}Az^2.Br^2,$$

s'obtient en faisant réagir le brome sur une solution sulfocarbonique de méthyl-di-o-tolyldiamine. Il est sous forme d'un précipité jaune cristallin qu'on se contente de laver au sulfure de carbone, et de faire cristalliser dans l'acide acétique, car ce produit d'addition est décomposé par l'alcool.

Éthényl-di-o-tolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^2 = CH^3.CH(AzC^7H^7).AzH(C^7H^7)$.

Elle a été préparée par Ladenburg avec le protochlorure de phosphore et l'ortho-toluidine, dissoute dans l'acide acétique cristallisable.

Elle est en aiguilles incolores, fusibles à 140°,5, solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

GUANIDINES DE L'ORTHOTOLUIDINE.

Di-o-tolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az^3$.
Atom. . . $C^{15}H^{17}Az^3 = AzH.C(AzH.C^7H^7)^2$.

Syn. : *Diortho-crésylguanidine.*

On traite la di-o-tolylsulfoguanidine (fusible à 158°) par quantité suffisante d'acétate de plomb pour opérer la désulfuration, et on fait passer en même temps un courant d'ammoniaque dans la solution ; on enlève les dernières traces de plomb par un courant d'acide sulfhydrique, on sursature la liqueur filtrée par un alcali et on évapore à sec au bain-marie. Ainsi obtenu, le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique, filtré, puis saturé par la soude : la base se précipite sous forme d'une poudre blanche, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu.

Cette base, qui fond à 179°, est facilement soluble dans l'éther. Elle donne avec quelques acides des sels bien cristallisés, notamment un chloroplatinate, ayant pour formule,

$$C^{30}H^{17}Az^3.HCl.PtCl^2.$$

Le *dicyanure*,

$$2C^2Az(C^{30}H^{17}Az^3),$$

en atomes,

$$C^{17}H^{17}Az^5 = C^{15}H^{17}Az^3(CAz)^2,$$

se prépare en faisant passer, jusqu'à refus, du cyanogène dans une dissolution éthérée de diortho-tolylguanidine. Au bout de quelques heures, il se dépose une masse cristalline, qu'on purifie par filtration et des lavages à l'éther.

Il est en cristaux incolores, jaunissant vers 100°, se carbonisant légèrement vers 160° et fondant à 174°, en donnant un résidu noir. Il se dissout facilement dans l'alcool chaud et dans la benzine (Berger).

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'aniline, on obtient un corps ayant pour formule $C^{46}H^{21}Az^{5}$, et qui représente le cyanure de β-phényl-di-o-tolylguanidine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{46}H^{21}Az^{5}.HCl + H^{2}O^{2},$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles rouge brun, avec des reflets violets, peu solubles dans l'alcool absolu, même à chaud, décomposable au-dessus de 100° (Berger).

Oxalylditolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{15}Az^{3}O^{4}$.
Atom. . . $C^{17}H^{15}Az^{3}O^{2} = AzH.C \left\langle \begin{array}{l} Az.C^{7}H^{7}.CO \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ Az.C^{7}H^{7}.CO. \end{array} \right.$

Syn. : *Di-orthocrésyloxalylguanidine.*

On dissout dans l'acide chlorhydrique étendu la dicyano-di-o-crésylguanidine, et, au bout de quelque temps, il se dépose des flocons verdâtres, qu'on purifie par des lavages à l'eau et des cristallisations à chaud dans l'alcool faible. Il s'élimine de l'ammoniaque dans cette préparation.

Il est sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 207°.

Acide ditolylparabanique.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{14}Az^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{17}H^{14}Az^{2}O^{3} = CO \left\langle \begin{array}{l} Az.C^{7}H^{7}.CO \\ Az.C^{7}H^{7}.CO. \end{array} \right.$

On l'obtient en chauffant une solution alcoolique d'oxalylditolylguanidine avec de l'acide chlorhydrique, au réfrigérant ascendant; on évapore la plus grande partie de l'alcool et on laisse refroidir.

Il cristallise, en aiguilles incolores, fusibles à 203°, peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'acide acétique, le sulfure de carbone (Berger).

Tri-o-tolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{23}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{22}H^{23}Az^{3} = Az(C^{7}H^{7}).C.(AzC^{7}H^{7}.H)^{2}$.

Syn. : *Tri-orthocrésylguanidine.*

On l'obtient en faisant réagir le protochlorure de phosphore sur un mélange d'o-ditolylurée et d'o-toluidine; ou encore, en traitant une solution alcoolique de di-orthocrésylsulfocarbamide par de l'oxyde de plomb, en présence d'o-toluidine.

Elle fond à 130-131° (Berger); elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Chauffée à 180° avec du sulfure de carbone, elle se décompose en di-o-tolylthio-urée et en o-tolylsénévol.

Le *chloroplatinate* a pour formule :

$$C^{44}H^{23}Az^3.HCl.PtCl^2,$$

Le *dicyanure*,

$$C^{44}H^{23}Az^3.2C^2Az,$$

en atomes,

$$C^{24}H^{23}Az^5 = C^{22}H^{24}Az^3.(CAz)^2,$$

s'obtient en sturant par du cyanogène une solution éthérée de tri-o-tolylguanidine. Par l'évaporation lente de l'éther, il se dépose des aiguilles jaunes, qui fondent à 141°, après des lavages à l'éther.

Il donne avec de l'alcool un soluté que l'eau précipite sous forme d'une masse résineuse.

Oxalyl-tri-o-tolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{21}Az^3O^4$.
Atom. . . $C^{24}H^{21}Az^3O^2 = C^7H^7Az.C \langle \begin{matrix} Az.C^7H^7.CO \\ | \\ Az.C^7H^7.CO. \end{matrix}$

Lorsqu'on traite une solution alcoolique du dicyanure ci-dessus par l'acide chlorhydrique, on obtient une masse cristalline rouge, qui devient jaune au contact de l'eau ou lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air. Purifiée par cristallisation, elle se présente sous forme de cristaux qui fondent à 179°, peu solubles dans l'éther, facilement dans le sulfure de carbone. Chauffée pendant trois heures environ avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme en acide di-o-tolylparabanique (Berger).

II

MÉTA-TOLUIDINE

$$(CH^3 : AzH^2 = 1 : 3).$$

Syn. : *Métamidotoluène, — Métacrésylamine.*

Elle a été obtenue en 1870 par Beilstein et Kuhlberg en réduisant le m-nitrotoluène par l'étain et l'acide chlorhydrique ; le produit de réduction, saturé par un alcali, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau, fournit la base sous forme d'un liquide huileux, qu'on dessèche sur la potasse et qu'on rectifie.

Préparation.

Widmann prend pour point de départ l'aldéhyde nitrobenzoïque, $C^{14}H^5(AzO^4)O^2$, qu'il transforme dans le chlorure correspondant, $C^{14}H^5(AzO^4)Cl^2$, chlorure de m-nitrobenzylidène qu'on réduit par l'hydrogène naissant :

$$C^{14}H^5(AzO^4)Cl^2 + 5H^2 = 2HCl + 2H^2O^2 + C^{14}H^9Az.$$

A 5 p. d'aldéhyde nitrobenzoïque on ajoute 9 p. de perchlorure de phosphore; on reprend par l'eau le produit de la réaction et on dissout le résidu insoluble dans l'alcool; en évaporant celui-ci, le chlorure de benzylène nitré cristallise en tables incolores, quadrangulaires ou hexagonales, ou encore en aiguilles. Il est parfois accompagné d'un autre corps, fort peu soluble dans l'alcool.

Pour réduire ce chlorure, on le dissout dans l'alcool, on ajoute beaucoup d'acide chlorhydrique, puis de la poudre de zinc, en empêchant la température de s'élever au-dessus de 12°. Lorsqu'une petite quantité de la solution ne se trouble plus par l'addition de l'eau, on chauffe le mélange et on laisse continuer le dégagement d'hydrogène au moins pendant deux heures.

Il importe de ne pas chauffer avant la réduction du chlorure et que l'eau ne précipite plus la solution, ce qui exige souvent beaucoup de temps; autrement on obtient un produit chloré, résineux, qui a été observé par Vienne et Steiner.

Pour éviter cette cause d'erreur, résultant d'une réduction incomplète par l'ébullition avec la poudre de zinc, il suffit d'examiner si le produit renferme encore du chlore. A cet effet, on neutralise une prise d'essai par du carbonate de sodium et on ajoute de l'acétate de sodium : s'il se forme encore un précipité, tout le chlore n'a pas été éliminé (Widmann).

Au surplus, les expériences de Widmann ont été répétées avec succès par Ehrlich. Ce dernier a encore préparé de la m-toluidine en réduisant le m-nitrotoluène obtenu à l'aide du p-acétotoluide, d'après la méthode de Ruhlberg et Beilstein. A cet effet, on fait bouillir pendant quelques heures la p-toluidine avec de l'acide acétique et on ajoute finalement une quantité calculée d'acide azotique. L'acétonitrotoluidine, qui répond à la formule atomique

$$C^6H^3(CH^3).AzH(C^2H^3O).AzO^2 ; [CH^3 : AzH(C^2H^3O) : AzO^2 = 1 : 4 : 3],$$

est saponifiée à l'ébullition par l'acide chlorhydrique. La nitrobase ainsi formée, soumise à l'action du nitrite d'éthyle, fournit le m-nitrotoluène, qu'on réduit ensuite par les méthodes ordinaires.

Pour nitrer l'aldéhyde benzoïque, Ehrlich dissout 110 p. de nitrate de potassium dans l'acide sulfurique et ajoute peu à peu 100 p. d'essence d'amandes amères; on obtient un rendement de 95 0/0, si la température ne s'élève pas au-dessus de 5°. Afin d'éviter la formation de composés secondaires, notam-

ment d'un corps fort peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, on introduit peu à peu le dérivé métanitré, finement pulvérisé, dans le perchlorure de phosphore, et on laisse le mélange se solidifier ; finalement, on le fait fondre et on le verse dans l'eau glacée, ce qui fournit le chlorure $C^{14}H^5(AzO^4)Cl^2$, en atomes,

$$C^7H^5(AzO^2)Cl^2 = C^6H^4(AzO^2)CHCl^2,$$

qui cristallise dans l'alcool en fines lamelles incolores, fusibles à 65°.

Pour opérer la réduction de ce corps, on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis des lames de zinc dans sa dissolution alcoolique ; il faut maintenir la température très basse et continuer régulièrement le dégagement d'hydrogène. A la fin, on chauffe avec précaution pour éviter la formation de bases chlorées (Ehrlich).

Lorsqu'on a un mélange d'ortho et de métatoluidine, on opère la séparation de ces deux bases en saturant celles-ci par l'acide chlorhydrique : la majeure partie du sel *ortho* cristallise en premier lieu. L'eau mère est transformé en dérivés diméthylés, qu'on sépare par distillations fractionnées, ou en attaquant les chlorhydrates par le nitrite de sodium, le chlorhydrate de nitrosodiméthyl-m-toluidine étant le moins soluble.

Les réactions suivantes permettent de caractériser la m-toluidine :

1° L'acide chromique, dissous dans l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau ($S^2H^2O^8 + H^2O^2$), donne avec la base une coloration jaune brunâtre, qu'une petite quantité d'eau fait virer au vert jaunâtre, et qu'une plus forte proportion d'eau fait disparaître.

2° Avec une dissolution sulfurique de la base ($S^2H^2O^8 + H^2O^2$), l'acide nitrique détermine la production d'une coloration rougeâtre, passant rapidement au rouge sang, puis au rouge foncé sale ; par une addition d'eau, la liqueur devient orange.

3° Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de chaux à la métatoluidine, mise en présence de volumes égaux d'eau et d'éther, la couche éthérée prend une teinte rougeâtre, tandis que l'eau devient trouble et se colore en jaune brunâtre. En décantant l'éther et en l'agitant avec de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, cette dernière prend une faible coloration violette (Lorenz).

Propriétés.

La métatoluidine est un liquide incolore, bouillant à 197°, comme l'orthotoluidine ; sa densité, qui est très rapprochée de celle de l'eau, est de 0.998, à la température de 25°. Elle ne se solidifie pas encore à — 13°.

A peu près insoluble dans l'eau, elle est miscible en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

On a étudié successivement sur elle l'action des oxydants, des acides, du brome, du sulfure de carbone.

Traitée par le prussiate rouge et la potasse caustique, elle fournit un dérivé

cristallisable en aiguilles jaunes, qui fondent à 219° (Barsilowsky), et qui représentent un azodérivé.

Avec le brome, elle engendre un dérivé tribromé, tandis que ses eaux isomères fournissent des dérivés dibromés.

SELS DE MÉTATOLUIDINE.

La métatoluidine est sans action sur le papier de tournesol rougi.

Ses sels ont une réaction acide et se colorent rapidement à l'air en rose; on peut déterminer par un titrage à la soude la proportion d'acide qu'ils contiennent. Leur étude a été faite par Lorenz, Widmann et Eisenberg.

Chlorhydrate de métatoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.HCl$.
Atom. . . $C^7H^9Az.HCl$.

Sel qui cristallise en minces lamelles, groupées en rosace, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. 100 p. d'eau, à 12°, en prennent 96 p. 5; et 100 p. d'alcool à 94°, 61 p. 9.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

est en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau (Widmann)

Azotate de métatoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.AzO^6H$.
Atom. . . $C^7H^9Az.AzO^3H$.

Tables épaisses ou lamelles hexagonales allongées, solubles dans 5 p. d'eau à 23°, plus solubles encore dans l'alcool, mais peu solubles dans l'éther; les dissolutions aqueuses se sursaturent facilement. 100 p. d'alcool à 94° en dissolvent 47 p. à la température de 15°.

Oxalates de métatoluidine.

1° *Oxalate neutre* $(C^{14}H^9Az)^2.C^4H^2O^8 + H^2O^2$.

Il se sépare en lamelles rhomboïdales lorsqu'on mélange des dissolutions alcooliques chaudes d'acide et de métatoluidine, celle-ci étant maintenue en grand excès. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation; séché à l'air, il présente l'aspect de la chlolestérine. C'est un sel peu stable, qui perd une par-

tie de sa base par des lavages à l'éther, ou lorsqu'on cherche à évaporer ses dissolutions alcooliques.

2° *Sesqui-oxalate*, $(C^{14}H^{9}Az)^{3}.(C^{4}H^{2}O^{8})^{2}$.

Ce sel se dépose de la solution tiède du sel suivant, sous formes de lamelles rhombiques, étagées les unes sur les autres. Il peut être soumis à de nouvelles cristallisations sans éprouver de décomposition.

3° *Sel biacide*, $C^{14}H^{9}Az.C^{4}H^{2}O^{8}$.

Il cristallise en fines aiguilles soyeuses, réunies en mamelons, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il commence à perdre de son poids vers 75°.

100 p. d'eau à 13° en dissolvent 2 p. 65 ; 100 p. d'alcool à 94° en prennent 1.77, à 15° ; 100 p. d'éther, à 15°, 0.13 seulement.

Sulfate de métatoluidine.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^{9}Az)^{2}.S^{2}H^{2}O^{8}$.
Atom. . . $(C^{7}H^{9}Az)^{2}.SH^{2}O^{4}$.

Longues aiguilles rayonnées, cassantes, très solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le sulfate acide n'a pu être préparé.

Ferrocyanure de métatoluidine.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^{9}Az)^{2}.H^{2}FeCy^{3}$.
Atom. . . $(C^{7}H^{9}Az)^{4}.H^{4}FeCy^{6}$.

Il s'obtient en ajoutant la base en excès dans une dissolution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique.

Il est sous forme d'un précipité cristallin, tout à fait blanc, après des lavages à l'eau et à l'alcool (Eisenberg).

Produits de substitution de la métatoluidine.

DÉRIVÉS CHLORÉS.

Métatoluidine parachlorée.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{8}ClAz$.
Atom. . . $C^{7}H^{8}ClAz = CH^{3}.C^{6}H^{3} \langle {AzH^{2} \atop Cl}$.

$(CH^{3} : AzH^{2} : Cl = 1 : 3 : 4)$.

Engelbrecht a obtenu ce dérivé en réduisant le p-chloro-β-nitrotoluène ; on

sursature par la soude le produit de la réaction et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

On obtient ainsi des flocons blancs, insolubles dans l'eau, fusibles à 28°.

Le *chlorhydrate* est en cristaux tabulaires, très solubles, inaltérables à l'air.

Le *sulfate* cristallise en aiguilles déliées.

L'*acétotoluide*,

$$C^4H^2O^2(C^{14}H^8ClAz),$$

en atomes,

$$C^6H^3.CH^3.Cl.AzH(C^2H^3O),$$

est en longues aiguilles, fusibles à 130-131° (Engelbrecht).

Trichlorotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6Cl^3Az$.
Atom. . . $C^7H^6Cl^3Az$.

(CH³ : Cl : AzH² : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 6)?.

Obtenue par Schultz en attaquant par l'hydrogène naissant le trichloronitrotoluène, fusible à 88°,5.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles qui fondent à 91°. Elle se colore lentement en rose, et cette coloration disparaît en présence de l'alcool.

Le *dérivé acétylé* fond à 190-191°, et le *dérivé benzoylé* à 213° seulement.

DÉRIVÉS BROMÉS.

1° *Ortho-bromo-m-toluidine.*

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz$.
Atom. . . $C^7H^8BrAz = CH^3.C^6H^3 \begin{cases} AzH^2 \\ Br. \end{cases}$

(CH³ : AzH² : Br = 1 : 3 : 6).

Elle a été préparée par Wroblewsky en bromant le m-acétotoluide; par Neville et Winther, en réduisant l'o-bromo-m-nitrotoluène.

Elle est en cristaux fusibles à 78°,4-78°,8, bouillant vers 240°.

Le nitrite d'éthyle la transforme en ortho-bromotoluène.

L'*azotate*,

$$C^{14}H^8BrAz.AzO^6H,$$

cristallise en prismes solubles dans l'eau.

Elle est probablement identique avec celle qui a été préparée par Hübner et Roos en réduisant l'o-bromotoluène nitré, liquide à la température ordinaire, en p-bromotoluidine γ.

Le *chlorhydrate* de cette dernière base est en tablettes rhombiques, peu solubles dans l'acide chlorhydrique, solubles dans 32-33 p. d'eau à 14-15°.

Le *nitrate* est en petites tables rhombiques, solubles dans 82,6 p. d'eau à 17°, et dans 79,3 à 19°.

Le *sulfate* cristallise en aiguilles déliées, groupées en sphères compactes, peu solubles dans l'eau.

2° *Méta-bromotoluidine symétrique.*

$(CH^3 : Br : AzH^2 = 1 : 3 : 5)$.

Obtenue par Wroblewsky en réduisant le m-bromo-m-nitrotoluène symétrique.

Elle fond à 35-36° (Nevile et Winther), bout à 255-260°; sa densité à 19° est de 1,1442. L'amalgame de sodium la ramène à l'état de m-toluidine.

Le *chlorhydrate* cristallise en tablettes.

L'*azotate* est en longues aiguilles. 100 parties d'eau à 13° en prennent seulement 2,5 p.

3° *Para-bromo-m-toluidine.*

$(CH^3 : AzH^2 : Br = 1 : 3 : 4)$.

Préparée par Wroblewsky en réduisant le m-nitro-p-toluène.

Elle fond à 67° (W.), à 75° (Hübner et Roos), à 71-72° (Nevile et Winther).

Dibromo-toluidines.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br^2Az$.
Atom. . . $C^7H^7Br^2Az$. }

1° *O-dibromotoluidine* $(CH^3 : AzH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 5 : 6)$.

En bromurant la m-bromo-m-toluidine symétrique, ou en réduisant l'o-dibromo-m-nitrotoluène (Nevile et Winther).

Elle fond à 84-86°. Le nitrite d'éthyle la transforme en o-dibromotoluène.

2° (s-)-*m-dibromotoluidine* $(CH^3 : AzH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 6)$.

Prend naissance, en même temps que le dérivé suivant, par l'action du

brome sur le m-acétotoluide; on sépare ces deux dérivés par l'alcool, véhicule dans lequel le dérivé symétrique est beaucoup moins soluble.

Corps fusible à 74°,5 que le nitrite d'éthyle transforme en (a-)m-dibromo-toluène.

Le *dérivé acétylé*

$$C^4H^2O^2(C^{14}H^7Br^2Az),$$

en atomes,

$$C^7H^6Br^2Az(C^2H^3O),$$

est un corps fusible à 168-168°,6.

3° *(v-)m-dibromotoluidine* ($CH^3 : Br : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 3 : 6$).

Obtenue comme il vient d'être dit, elle fond à 33-35°. Le nitrite d'éthyle la change en (v)-m-dibromotoluène (N. et W.).

4° *Para-dibromotoluidine* ($CH^3 : Br : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 3 : 5$).

Obtenue par Winther et Nevile en réduisant le p-dibromo-n-toluène, fusible à 70°.

Elle fond à 72°-73°.

Son *dérivé acétylé* ne fond qu'à 144°-145°.

5° *Para-m-dibromotoluidine* ($CH^3 : AzH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5$),

par réduction du p-m-dibromo-m-nitrotoluène.

Longues aiguilles, fusibles à 58°-59°. (Nevile et Winther.)

Tribromotoluidines.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6Br^3Az$.
{ Atom. . . $C^7H^6Br^3Az$.

On connaît plusieurs isomères, qui ont été signalés par Wroblewsky, Nevile et Winther.

1° ($CH^3 : Br : AzH^2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$).

On fait passer des vapeurs de brome dans une solution de chlorhydrate de m-toluidine. (W.)

Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, qui fondent à 97° (W.), à 101° (Nevile et Winther); elle est fort soluble dans l'alcool.

Le nitrite d'éthyle la ramène à l'état de tribromotoluène.

2° ($CH^3 : Br : AzH^2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5 : 6$).

Par bromuration de la p-dibromo-m-toluidine fusible à 73°. Elle fond à 93°-94°. (N. et W.)

3° ($CH^3 : AzH^2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 5 : 6$).

En bromant la p-m-dibromo-m-toluidine : elle fond à 96°-96°,8. (Nevile et Winther.)

Tétrabromotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5Br^4Az$.
Atom. . . $C^7H^5Br^4Az$.

($CH^3 : AzH^2 : Br^4 = 1 : 3 : 2 : 4 : 5 : 6$).

On l'obtient en faisant réagir le brome sur la m-bromo-m-toluidine fusible à 35°-36°.

Elle fond à 223°-224°. Elle est très peu soluble dans l'alcool. (Nevile et Winther.)

PARA-IODOTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8IAz$.
Atom. . . C^7H^8IAz.

($CH^3 : AzH^2 : I = 1 : 3 : 4$) (?).

Lorsqu'on nitre le p-iodotoluène, on obtient un mélange de dérivés nitrés, dont on peut isoler à l'état de pureté le p-iododinitrotoluène, corps fusible à 137°-138°. En réduisant le mélange des autres composés nitrés, on obtient une p-iodotoluidine qui cristallise en aiguilles ou en lamelles incolores, fusibles à 188°-189°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. (Glassner.)

Le *nitrate*,

$$C^{14}H^8IAz.AzOH^6,$$

est en lamelles incolores, minces, nacrées, se colorant facilement en rose.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^8IAz.HCl,$$

cristallise en aiguilles développées.

Le *sulfate*,

$$C^{14}H^8IAz.S^2H^2O^8,$$

est un sel acide qui se présente sous forme d'aiguilles incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. (Glassner.)

ORTHO-NITROTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^7H^8(AzO^2)Az = CH^3.C^6H^3 \langle {AzH^2 \atop AzO^2}$.

($CH^3 : AzO^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 3$ ou $1 : 6 : 3$).

On nitre l'o-acétoluide avec de l'acide azotique à 46° B. bien refroidi, et on précipite avec la neige.

Le précipité cristallise dans l'alcool en petits cubes jaunâtres, fusibles à 101°-102°, peu solubles dans l'eau bouillante. Décomposé par une quantité calculée de potasse alcoolique, il fournit une nitro-o-toluidine, qui cristallise dans l'eau en fines aiguilles jaunes, fusibles à 133°-134°, très solubles dans les acides.

Les sels de cette base nitrée sont peu stables.

La combinaison diazoïque correspondante, traitée par l'alcool, fournit du m-nitro-toluène, lequel peut être transformé à son tour en m-toluidine. (Beilstein et Kuhlberg.)

Avec l'éther nitreux, on obtient l'o-nitrotoluine.

Méta-nitro-m-toluidine symétrique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^6H^3(CH^3).AzH^2.(AzO^2)$.

($CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 5$).

Obtenue par Becker en réduisant partiellement, au moyen du sulfure d'ammonium, le dinitrotoluène symétrique.

Elle cristallise sous forme d'aiguilles orangées, solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 95° (B.), à 98°-98°,4. (Nevile et Winther.)

Le *chlorhydrate* cristallise en beaux prismes, qui sont très solubles dans l'eau. Abandonné sous une cloche sulfurique, il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

Le *dérivé benzoylé*, obtenu au moyen du chlorure de benzoyle, est un corps cristallisable dans l'alcool, fusible à 177°.

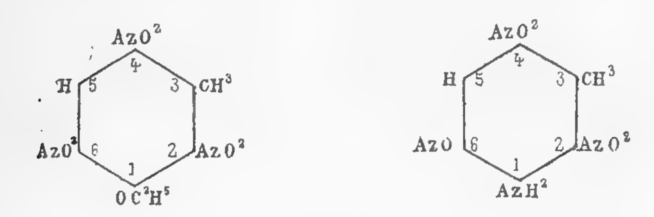
TRINITRO-M-TOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6(AzO^4)^3Az$.
Atom. . . $C^7H^6(AzO^2)^3Az = CH^3.C^6H(AzO^2)^3.AzH^2$.

($AzH^2 : AzO^2 : CH^3 : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$).

Corps obtenu par Nölting et Salis en traitant l'éthyl-trinitrocrésylol par l'ammoniaque alcoolique concentrée :

$$C^4H^4[C^{14}H^5(AzO^4)^3O^2] + AzH^3 = C^4H^4(H^2O^2) + C^{14}H^6(AzO^4)^3Az,$$



On purifie les cristaux par l'acide chlorhydrique, qui enlève les dernières traces d'ammoniaque.

La trinitro-m-toluidine est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle fond à 136°. En chauffant sa dissolution alcaline, elle se transforme en trinitro-m-crésol, fusible à 106°.

Elle jouit de propriétés faiblement acides.

Bromo-nitrotoluidines.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br(AzO^4)Az.$ / Atom. . . $C^7H^7Br(AzO^2)Az.$

1° *(v-)o-bromo-o-nitrotoluidine* ($CH^3 : AzO^2 : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 3 : 6$).

Cristaux fusibles à 102°-103°.

2° *m-bromo-o-nitrotoluidine* ($CH^3 : AzH^2 : Br : AzO^2 = 1 : 3 : 5 : 6$).

Obtenue par Nevile et Winther en nitrant la (s-)m-bromo-m-toluidine

Elle fond à 87°-88°. L'éther nitreux la transforme en m-bromo-(s-)o-nitrotoluène.

3° *(s-)o-bromo-p-nitrotoluidine* ($CH^3 : AzH^2 : AzO^2 : Br = 1 : 3 : 4 : 6$).

Elle se forme en même temps que le premier dérivé, par l'action de l'acide azotique sur le *(a-)o-bromo-m-acétoluide,*

$$(CH^3 : AzH^2 : Br = 1 : 3 : 6).$$

Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 179°-181°. (N. et W.)

Dibromo-nitrotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{6}Br^{2}(AzO^{4})Az$.
Atom. . . $C^{7}H^{6}Br^{2}(AzO^{2})Az$.

(CH^{3} ; AzH^{2} ; Br ; AzO^{2} ; Br = 1 ; 3 ; 2 ; 4 ; 6).

Préparée par Nevile et Winther en bromant la (s-)o-bromo-p-nitro-m-toluidine.

Elle cristallise en aiguilles d'un jaune brun, fusibles à 124°.

Acides sulfonés de la métatoluidine.

Ces acides, qui sont au nombre de trois, représentent des acides crésylsulfureux métamidés.

ACIDE MÉTAMIDO-O-CRÉSYLSULFUREUX

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az.S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{7}H^{8}Az.SO^{3}H = CH^{3}.C^{6}H^{3} \begin{cases} AzH^{2} \\ SO^{3}H. \end{cases}$

(CH^{3} ; $SO^{3}H$; AzH^{2} = 1 ; 2 ; 3 ou 1 ; 6 ; 3).

On l'obtient en faisant réagir directement l'acide sulfurique fumant sur la métatoluidine.

1 partie de la base est chauffée à 160°-170°, pendant quatre heures, avec 3 parties d'acide sulfurique fumant; on précipite ensuite par l'eau. Il se forme un dépôt, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il est en tables épaisses, blanches, anhydres, se détruisant vers 275°, sans entrer en fusion. Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

L'acide azoteux le transforme en un dérivé diazoïque, qui se décompose à l'ébullition dans l'alcool en azote et en acide o-crésylsulfureux. Avec le brome, on obtient un précipité de tribromo-métatoluidine.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^{8}BaAz.S^{2}O^{6} + 9Aq,$$

cristallise en tables minces ou en longs prismes qui rappellent les cristaux d'urée.

Le *sel de plomb*,

$$C^{14}H^{8}PbAz.S^{2}O^{6} + 3Aq,$$

est en mamelons durs, d'un gris jaunâtre. (Lorenz.)

ACIDE MÉTAMIDO-P-CRÉSYLSULFUREUX.

$(CH^3 ; SO^3H ; AzH^2 = 1 : 4 : 3)$,

obtenu par Hayduck en traitant par l'amalgame de sodium et l'eau l'acide métamido-orthobromo-p-crésylsulfureux.

Il est en petites aiguilles réunies en faisceaux, contenant une molécule d'eau qui se dégage lentement dans l'air sec.

715 parties d'eau en dissolvent 1 partie à la température de 16°. Il est également peu soluble dans l'alcool.

Les *sels de plomb* et de *baryum* sont amorphes.

ACIDE MÉTAMIDO-CRÉSYLSULFUREUX.

$[CH^3 : AzH^2 ; SO^3H = 1 ; 3 : ?)]$

Préparé par Beilstein et Kuhlberg en réduisant l'acide métanitro crésylsulfureux par le sulfure de sodium.

Il est en aiguilles anhydres, incolores, brillantes, peu solubles dans l'eau.

Acide métamido-orthobromo-p-crésylsulfureux.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz.S^2O^6$.
Atom. . . $C^7H^7BrAz.SO^3H$.

(1 : 2 : 3 : 4 ou 1 : 2 : 4 : 5).

Obtenu à l'état impur et amorphe par Hayduck au moyen de l'acide m-nitro-orthobromo-paracrésylsulfureux et du sulfure d'ammonium.

Acide métamido-crésylène-disulfureux.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az(S^2O^6)^2$.
Atom. . . $C^7H^7Az(SO^3H)^2$.

On le rencontre dans les eaux-mères de la préparation de l'acide métamido-o-crésylsulfureux; on enlève l'acide sulfurique libre par le carbonate de baryum, on sursature par l'hydrate de baryte et on distille, tant qu'il passe de la métatoluidine. Le liquide est ensuite traité par un courant d'acide carbonique, filtré et évaporé.

On obtient ainsi, par concentration, des aiguilles incolores d'un sel de baryum acide, ayant pour formule,

$$C^{14}H^8BaAz.S^2O^6 + 12Aq.$$

Le *sel de plomb* est en croûtes cristallines, de la formule

$$C^{14}H^7Pb^2Az.S^2O^6 + 2H^2O^2.$$

L'acide libre paraît très peu stable. Il n'a pas été isolé. (Lorenz.)

MÉTHYL-M-TOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az = C^2H^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az = C^6H^4(CH^3).AzH(CH^3)$.

Lorsqu'on fait réagir 1 molécule d'iodure de méthyle sur 2 molécules de m-toluidine, l'amine secondaire qui prend naissance est toujours accompagnée d'une certaine quantité de base tertiaire. On traite par l'éther le produit de la réaction : l'iodhydrate de m-toluidine se précipite. On filtre et on ajoute à la liqueur éthérée de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il se précipite du sulfate de toluidine; on traite par un alcali et on transforme la base méthylée en dérivé acétylé, au moyen de l'anhydride acétique. A la distillation fractionnée, il passe d'abord de l'acide et de l'anhydride acétique ; puis, vers 200°, la base tertiaire, et, vers 250°, l'acétométhyl-m-toluide. On saponifie celui-ci en le chauffant avec de l'acide sulfurique étendu de 3 parties d'eau. (Monnet, Nölting, Reverdin.)

La méthylmétatoluidine est un liquide huileux, doué d'une odeur aromatique particulière. Elle bout à 206°-207°.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.PtCl^2.$$

DIMÉTHYLTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az = (C^2H^2)^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^9H^{13}Az = C^7H^7.Az(CH^3)^2$.

On l'obtient en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la métatoluidine ; ou encore, en soumettant à la distillation l'hydrate de triméthyltoluidine (Nölting).

Liquide incolore qui bout à 208° (N.), à 215° (Wurster et Riedel).

Le *ferrocyanure de diméthylmétatoluidine* est en aiguilles blanches qui retiennent une molécule d'eau, tandis que le *ferricyanure* est en aiguilles jaunes qui contiennent trois équivalents d'eau.

Bromo-diméthyl-m-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}BrAz$.
Atom. . . $C^9H^{12}BrAz = CH^3.C^6H^3Br.Az(CH^3)^2$.

Lorsqu'on fait réagir le brome sur une solution de chlorhydrate de diméthyl-m-toluidine, on obtient le dérivé monobromé correspondant.

Elle cristallise en belles paillettes incolores, grasses au toucher, fondant à 98° et bouillant à 276°. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'essence de pétrole, l'aniline, la benzine; elle cristallise dans l'essence de pétrole en aiguilles courtes, épaisses.

Lorsqu'on traite sa solution chlorhydrique par l'azotite de sodium, il se forme un corps huileux, soluble dans les acides concentrés, réductible par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique en une base huileuse, qui bout vers 280°.

Par l'action de l'acide azoteux, cette base se change en une huile jaune, qui paraît être la *nitrosamine* de la bromo-méthyl-m-toluidine. (Wurster et Riedel.)

Le *ferrocyanure de bromodiméthyl-m-toluidine* est en petits cristaux blancs, répondant à la formule

$$C^{18}H^{12}BrAz.H^2FeCy^3 + 2H^2O^2.$$

Le *ferricyanure*,

$$(C^{18}H^{12}BrAz)^2.H^3Fe^2Cy^6 + 9Aq,$$

ne se sépare en cristaux jaunes que dans des dissolutions très concentrées.

Nitrosodiméthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^2O^2 = C^{18}H^{12}(AzO^2)Az$.
Atom. . . $C^9H^{12}Az^2O = CH^3.C^6H^3(AzO).Az(CH^3)^2$.

Par l'action de l'azotite de sodium sur le chlorhydrate de diméthyl-m-toluidine, Riedel et Wurster ont isolé le dérivé nitrosé correspondant.

Cette base est soluble dans l'eau chaude, l'éther, la benzine, le chloroforme.

Elle cristallise en paillettes vertes ou en longues aiguilles, fusibles à 92°. Cristallisée dans un mélange de chloroforme et d'essence de pétrole, elle est en aiguilles d'un beau vert foncé; dans la benzine, en cristaux d'un vert très foncé, retenant du carbure en combinaison, mais perdant rapidement leur éclat au contact de l'air; dans l'eau chaude, en paillettes vertes d'un grand éclat. Tous les solutés sont d'un vert intense.

Elle engendre des combinaisons doubles avec l'aniline, l'o-toluidine, etc., combinaisons douées d'une coloration d'un bleu d'acier foncé.

Traitée par une lessive étendue de soude, elle fournit du *nitrosocrésol*, $C^{14}H^{7}AzO^{4}$, et il se dégage de la diméthylamine.

Le chlorhydrate de nitrosodiméthyltoluidine, attaqué par le permanganate de potassium, engendre une dinitrodiméthylmétatoluidine.

On voit donc que cette base se comporte, en général, comme la nitrosodiméthylaniline.

Le *ferrocyanure de nitrosodiméthyl-m-toluidine* s'obtient en ajoutant du ferrocyanure de potassium dans une solution chaude, moyennement concentrée, de sulfate de la base. Il est en petites aiguilles d'un brun violet, ayant pour composition

$$C^{18}H^{12}(AzO^{2})Az.H^{2}FeCy^{3} + Aq.$$

Le *ferricyanure* cristallise en belles aiguilles jaunes, qui renferment deux molécules d'eau.

Nitrodiméthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^{2}O^{4} = C^{18}H^{12}(AzO^{4})Az.$
Atom. . . $C^{9}H^{12}Az^{2}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzO^{2}).Az(CH^{3})^{2}.$

Obtenue par Wurster et Riedel en oxydant par le permanganate le dérivé nitrosé.

Elle est en aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable, fusibles à 83°-84°.

Dinitrodiméthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}Az^{3}O^{8} = C^{18}H^{11}(AzO^{4})^{2}Az.$
Atom. . . $C^{9}H^{11}Az^{3}O^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}.Az(CH^{3})^{2}.$

Elle paraît exister sous deux formes isomériques :

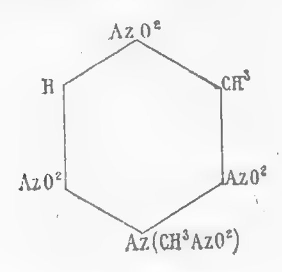
1° Lorsqu'on attaque une dissolution acétique de diméthyl-m-toluidine par l'acide azotique, on obtient un dérivé dinitré qui fond à 107°.

2° Quand on traite la base par le mélange nitrosulfurique, on obtient un isomère qui ne fond qu'à 168°. Ce corps, qui est beaucoup moins soluble que le précédent, se dépose dans l'alcool sous forme de petites géodes jaunes.

Trinitro-m-tolylméthylnitramine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^7(AzO^4)^4Az.$
Atom. . . $C^8H^7(AzO^2)^4Az.$

[Az(CH³.AzO²) ; AzO² ; CH³ ; AzO² ; AzO² = 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 6].



Corps obtenu par Van Romburgh, en nitrant la diméthyl-m-toluidine. Il fond à 102°.

HYDRATE DE TRIMÉTHYLTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6(C^2H^2)^3.AzH^4O.HO.$
Atom. . . $C^7H^7.Az(CH^3)^3.OH.$

On l'obtient, en même temps que la diméthyl-m-toluidine, en chauffant d'abord au réfrigérant ascendant, puis dans un tube scellé à 100°, la méta-toluidine avec environ trois molécules d'iodure de méthyle, en présence d'une lessive alcaline. L'éther extrait du produit de la réaction, sursaturé par un alcali, la base tertiaire pure, tandis que l'iodure reste dissous dans le liquide alcalin. On le précipite à l'état de ferrocyanure acide, en acidulant fortement la solution et en ajoutant du prussiate jaune de potassium. Le ferrocyanure est filtré, lavé, décomposé par le sulfate de cuivre, et séparé par filtration du ferrocyanure de cuivre. Le cuivre est précipité par la baryte, et l'excès de baryte est enlevé par l'acide sulfurique.

Il reste finalement une solution aqueuse d'hydrate de triméthyltoluidine. (Nölting.)

Par l'addition d'acide chlorhydrique et de chlorure platinique, on obtient un chloroplatinate en petits prismes orangés, ayant pour formule

$$C^{20}H^{16}AzCl.PtCl^2.$$

La solution d'hydrate, soumise à la distillation, se décompose en alcool méthylique et en diméthyltoluidine :

$$C^{14}H^6(C^2H^2)^3AzHO.HO = C^2H^2(H^2O^2) + C^{14}H^6(C^2H^2)^2.AzH^3.$$

MÉTA-DITOLYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az = C^{14}H^{6}[C^{14}H^{6}(AzH^{3})]$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az = AzH(C^{7}H^{7})^{2}$.

Huile épaisse, jaune clair, bouillant à 319-320°, prenant au contact de l'air une coloration brun foncé. Elle est facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool, très peu soluble dans les acides. On peut la distiller avec la vapeur d'eau. (Cosack.)

On l'obtient par le procédé de Girard, Laire et Chapoteaut. Son dérivé nitrosé,

$$C^{28}H^{14}(AzO^{2})Az,$$

en atomes,

$$CH^{3}.C^{6}H^{4}.Az(AzO).C^{6}H^{4}.CH^{3},$$

cristallise en belles aiguilles jaunes, fusibles à 103°. (Cosack.)

ACÉTO-M-TOLUIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzO^{2} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{9}H^{11}AzO = C^{7}H^{7}.AzH(C^{2}H^{3}O)$.

Longues aiguilles fusibles à 65°,5, bouillant à 303°. 100 parties d'eau à 13° en dissolvent 0,44. (Beilstein et Kuhlberg.)

On a étudié plusieurs de ses dérivés.

L'*acéto-p-chlorotoluide*, *β-p-chloracétoluide* d'Engelbrecht, en atomes,

$$C^{7}H^{6}Cl.AzH(C^{2}H^{3}O),$$

est un corps qui cristallise en longues aiguilles, fusibles à 130-131°.

L'*acéto-trichlorotoluide*, en atomes,

$$C^{7}H^{5}Cl^{3}Az(C^{2}H^{3}O),$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles, qui fondent à 190-191° (Schultz).

L'ACÉTO-BROMOTOLUIDE,

$$C^{18}H^{10}BrAzO^{2},$$

en atomes,

$$C^{7}H^{7}BrAz(C^{2}H^{3}O),$$

est connu sous deux modifications isomériques :

1° L'*o-bromotoluide symétrique*,

$$(CH^3 : AzH^2 : Br + 1 : 3 : 5),$$

qu'on obtient en faisant bouillir la (s)-m-bromotoluidine avec l'acide acétique. Il fond à 167-168° (Nevile et Winther).

2° La *p-bromo-m-acétotoluide*,

$$(CH^3 : AzH^2 : Br = 1 : 3 : 4),$$

est un corps fusible à 113,7-114°,6 (N. et W.).

L'ACÉTO-DIBROMOTOLUIDE,

$$C^4H^2O^2(C^{14}H^7Br^2Az),$$

en atomes,

$$C^7H^6Br^2.Az(C^2H^3O),$$

est connu sous quatre modifications isomériques :

1° L'*o-dibromacétotoluide*,

$$(CH^3 : AzH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 5 : 6),$$

se prépare en bromant l'acéto-(s)-m-bromotoluide.

Corps fusible à 204-205° (Nevile et Winther).

2° (*S*)-*m-dibromacétotoluide*,

$$(CH^3 : AzH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 6).$$

Corps fusible à 168° (N. et W.).

3° (*M*)-*p-dibromacétotoluide*,

$$(CH^3 : AzH^2 : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5).$$

Elle fond à 162-163° (N. et W.).

4° *P-dibromacétotoluide*,

$$(CH^3 : Br : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 3 : 5).$$

Corps fusible à 144-145° (N. et W.).

L'ACÉTO-TRIBROMOTOLUIDE,

$$C^4H^2O^2(C^{14}H^6Br^3Az),$$

en atomes,

$$C^7H^5Br^3.Az(C^2H^3O),$$

comprend deux modifications isomériques :

1° Le *composé*

$$(CH^3 : Br : AzH^2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5 : 6),$$

qu'on obtient en bromant le p-dibromo-m-acétotoluide fusible à 144°. Point de fusion : 179-181° (N. et W.).

2° Le *dérivé*

$$(CH^3 : AzH^2 : Br^3 = 1 : 3 : 4 : 5 : 6).$$

Aiguilles fusibles à 171-173°, qu'on prépare avec le brome et le (m)-p-dibromo-m-acétotoluide (N. et W.).

L'ACÉTO-O-NITROTOLUIDE,

$$C^4H^2O^2[C^{14}H^8(AzO^4)Az],$$

en atomes,

$$C^9H^{10}Az^2H^3 = C^7H^7(AzO^2).Az(C^2H^3O),$$

a été obtenu par Beilstein et Kuhlberg en attaquant l'acéto-m-toluide par l'acide nitrique à 45° B.

C'est un corps fusible à 101-102°, qui cristallise dans l'alcool en petits cristaux rhombiques.

Le MÉTHYL-ACÉTOLUIDE,

$$C^{20}H^{13}AzO^2,$$

en atomes,

$$C^{10}H^{13}AzO = C^7H^7.Az(CH^3)C^2H^3O,$$

résulte de l'action de l'anhydride acétique sur la méthyl-m-toluidine (Nötling).

Corps fusible à 66°, soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

L'ACÉTO-M-DITOLYLAMINE,

$$C^{32}H^{17}AzO,$$

en atomes,

$$C^{16}H^{17}AzO = Az(C^7H^7)^2C^2H^3O,$$

est une amine huileuse, sirupeuse, bouillant à 324° (pression de 0.300). Après distillation, elle se présente sous forme d'une masse cristalline, tabulaire, fondant à 43°, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les solutés, à l'évapo-

ration, ne laissent plus comme résidu qu'un liquide épais, de telle sorte que le meilleur moyen de purification est la distillation, sous pression réduite (Cosack).

Phtalométatoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{2}O^{4}(C^{14}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{6}H^{4} \langle {CH^{3} \atop Az \langle {CO \atop CO} \rangle C^{6}H^{4}}$.

Aiguilles fusibles à 153°, qu'on obtient en faisant réagir l'anhydride phtalique sur la m-toluidine.

Benzoylnitro-m-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2}(C^{14}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{7}H^{6}(AzO^{2}).AzH(C^{7}H^{5}O)$.

Aiguilles fusibles à 177° (Becker).

URÉES SUBSTITUÉES DE LA MÉTA-TOLUIDINE.

Ces dérivés ont été étudiés par Cosack, Weith et Landolt, Liebermann et Natanson.

Méta-tolylurée.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2})$.
Atom. . . $C^{8}H^{10}Az^{2}O = AzH^{2}.CO.AzH(C^{7}H^{7})$.

On l'obtient en faisant réagir le cyanate de potassium sur le chlorhydrate de m-toluidine (Cosack).

Cristallisée dans l'eau chaude, elle est sous forme de paillettes; dans l'alcool chaud, sous forme de tables ou d'aiguilles entremêlées, fusibles à 142°.

Di-m-tolylurée.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^{2}O^{2} = (C^{14}H^{6})^{2}(C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2})$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^{2}O = CO(AzH.C^{7}H^{7})^{2}$.

Cosack l'a obtenue en chauffant la m-tolyluréthane humide.

Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud; elle se dépose de cette dernière solution en longues aiguilles fondant à 217°.

Méta-tolyluréthane.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}AzO^{4} = C^{4}H^{4}[C^{2}AzH^{2}(C^{14}H^{7})O^{4}]$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}AzO^{2} = AzH(C^{7}H^{7}).CO^{2}.(C^{2}H^{5})$.

Cette uréthane substituée se présente sous forme d'une huile épaisse, qui ne se solidifie pas encore à — 47°. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Encore humide, elle donne à la distillation de la tolylurée, de l'alcool et de l'acide carbonique (Cosack).

Méta-tolylthio-urée.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^{2}S^{2} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{4}Az^{2}S^{2})$.
Atom. . . $C^{8}H^{10}Az^{2}S = AzH^{2}.CS.AzH(C^{7}H^{7})$.

Syn. : *M-crésylsulfurée.*

Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans le m-tolylsénévol ou isosulfocyanate m-crésylique (essence de moutarde crésylique), on obtient un corps qui cristallise en prismes étoilés, fondant à 105°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Di-m-tolylthio-urée.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^{2}S^{2}$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^{2}S = CS(AzH.C^{7}H^{7})^{2}$.

Syn. : *Sulfocarbo-m-toluide.*

Obtenue par Weith et Landolt en chauffant la m-toluidine avec de l'alcool et du sulfure de carbone.

Aiguilles fusibles à 122°, assez solubles dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone, fort peu solubles dans l'eau bouillante.

Méta-tolylsénévol.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{7}AzS^{2} = C^{14}H^{6}(C^{2}AzS.SH)$.
Atom. . . $C^{8}H^{7}AzS = C^{7}H^{7}.Az.CS$.

Syn. : *Isosulfocyanate m-crésylique, — essence de moutarde crésylique.*

On l'obtient en faisant bouillir la di-m-tolylthio-urée avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Liquide incolore, plus dense que l'eau, encore liquide à — 20°, possédant à

un haut degré l'odeur des essences de moutarde. Il bout à 244°, sous la pression de $0^m,7323$.

Traité par la m-toluidine, il réproduit son générateur.

Chauffé avec la poudre de cuivre, à 200-230°, il engendre le nitrile m-toluylique, $C^{16}H^7Az$:

$$C^{16}H^8O^4.AzH^3 - 2H^2O^2 = C^{16}H^7Az,$$

en atomes,

$$C^8H^7Az = CH^3.C^6H^4.CAz.$$

Méta-tolylthio-uréthane.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{13}AzS^2O^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}AzSO = AzC^7H^7.C(SH).OC^2H^5$.

On l'obtient comme la combinaison correspondante de l'o-série.

Elle fond à 67-68° (Liebermann et Natanson).

Elle donne avec le nitrate d'argent un précipité argentique, qui a pour formule :

$$C^{20}H^{12}AgAzS^2O^2.$$

Avec l'iodure d'éthyle, ce sel fournit l'éther éthylique correspondant,

$$C^4H^4(C^{20}H^{13}AzS^2O^2);$$

en atomes,

$$C^{12}H^{17}AzSO = AzC^7H^7.C(SC^2H^5).OC^2H^5.$$

Liquide huileux, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

III

PARA-TOLUIDINE

$(CH^3 : AzH^2 = 1 : 4)$.

Syn. : *Paramidotoluène,* — *Paracrésylamine,* — *Toluidine solide.*

Historique. — Formation.

Elle a été découverte en 1845 par Hofmann et Muspratt, en réduisant le nitrotoluène de Deville. A la vérité, ce dernier fournit un mélange de para et d'o-toluidine, mais les deux savants n'ont pas observé la formation de cette dernière, parce qu'ils ont passé par un oxalate pour purifier leur produit; or, l'un des modes de séparation des deux bases est précisement fondé sur la différence de solubilité de leurs oxalates dans l'eau.

La p-toluidine pure s'obtient, du reste, au moyen du paranitrotoluène (Kékulé,

Alexeyeff), et la réduction peut s'effectuer soit avec le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, soit par le fer et l'acide acétique, etc.

Lorsqu'on chauffe pendant vingt-quatre heures, à 350°, le chlorhydrate de méthylaniline, il éprouve un changement isomérique et fournit du chlorhydrate de p-toluidine :

$$C^2H^2(C^{12}H^7Az).HCl = C^{14}H^9Az.HCl.$$

Chose digne de remarque, l'iodhydrate de méthylaniline, dans les mêmes conditions, engendre une toluidine liquide (Hofmann et Martins).

Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique fumant sur le toluène bromé brut, on obtient des bromotoluènes nitrés, qui fournissent par réduction des bromotoluidines ; ces dernières, réduites à chaud par l'amalgame de sodium et l'alcool, se transforment en un mélange d'ortho et de p-toluidine, celle-ci dérivant du p. bromotoluène ; celle-là, de l'o-bromo-toluène (Rosenstiehl et Nikiforow).

Il se forme de la p-toluidine, lorsqu'on distille avec la potasse la résine qui provient de l'action de l'acide azotique sur l'essence de térébenthine (Chautard).

L'acide m-nitrobenzoïque impur (fusible à 127°) fournit de la p-toluidine, lorsqu'on la chauffe avec 40 p. d'acide iodhydrique concentré et une petite quantité de phosphore rouge, d'abord à 100° pendant 4 heures, puis à 200° pendant 20 heures (Rosenstiehl), réaction anormale, puisque cet acide nitré répond à la m-toluidine.

Enfin, d'après Buch, il y a formation de p-toluidine lorsqu'on chauffe, vers 300°, le p-crésylol avec du chlorure de zinc ammoniacal (*Deuts. ch. Gesell.*, 2637 ; 1884).

La toluidine solide appartient à la série dite *para*, puisqu'elle dérive du p-nitrotoluène, et aussi parce qu'elle peut être transformée en acide p-toluique (Weith).

Préparation.

La p-toluidine est pure lorsqu'on prend pour point de départ le p-nitrotoluène pur.

Dans la pratique, ce carbure nitré étant mélangé de nitrobenzine et d'o-nitrotoluène, on obtient une toluidine solide mélangée d'aniline et d'o-toluidine. Par distillation fractionnée, on recueille ce qui passe à 195-205° et on soumet le produit distillé à l'action d'un mélange réfrigérant.

Pour séparer l'aniline, on dissout le mélange dans 1/2 p. d'acide oxalique et 4 p. d'eau bouillante ; vers 80°, on filtre pour séparer l'oxalate de p-toluidine, ce sel étant fort peu soluble dans l'eau. Si l'oxalate de p-toluidine renferme de l'oxalate d'o-toluidine, on sépare ce dernier sel par des lavages à l'éther.

La p-toluidine se prépare aujourd'hui en grand, et l'industrie la fournit dans un état de pureté suffisante. Cependant, elle retient avec opiniâtreté des traces d'aniline et d'o-toluidine.

Pour la purifier complètement, on la transforme soit en oxalate, soit en p-acétoluide, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Décomposées par la

potasse aqueuse ou alcoolique, ces combinaisons sont soumises à la distillation dans un courant de vapeur d'eau ; on achève la purification par des cristallisations dans l'alcool aqueux, ou mieux encore dans le pétrole bouillant de 80 à 100° (Müller).

Les procédés décrits pour retirer la toluidine solide des anilines lourdes ou *queues d'aniline* reposent sur la faible solubilité de l'oxalate de p-toluidine ou de l'acéto-p-toluide; mais ces procédés ne présentent plus guère qu'un intérêt historique (Sell, Arndt et Städeler, Brimmeyer, Weith et Merz).

Propriétés.

La p-toluidine cristallise dans l'alcool faible en lamelles incolores, rappelant la naphtaline par leur aspect, fondant à 45° (Städeler, Arndt) ; elle bout à 198° (Hofmann, Muspratt) ; sa densité est égale à 1,046 (Rüdorff) ; 1 p. exige pour se dissoudre 285 p. d'eau, à la température de 11°,5 (S. et A.). Elle est soluble dans l'alcool concentré, l'éther qui la laisse déposer en cristaux assez volumineux, l'alcool méthylique, l'acétone, les huiles grasses et les essences ; l'éther l'enlève à la dissolution aqueuse.

Elle passe aisément à la distillation avec la vapeur d'eau ; même à la température ordinaire, sa tension de vapeur est notable, car une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique s'entoure de fumées blanchâtres, lorsqu'on la place au-dessus de ses cristaux.

Sa solution aqueuse bleuit faiblement le papier de tournesol rouge ; elle verdit le papier de dahlia, mais elle est sans action sur celui de curcuma ; elle colore en jaune intense le bois de sapin et la moelle de sureau.

Le potassium prend feu dans sa vapeur, et on observe la formation de cyanure de potassium.

Chauffée avec 20 p. d'acide iodhydrique, vers 250°, elle fournit de l'ammoniaque et du toluène :

$$C^{14}H^9Az + H^2 = C^{14}H^8 + AzH^3.$$

Avec 80 p. d'hydracide, elle donne l'hydrocarbure saturé, l'heptane, $C^{14}H^{16}$ (Berthelot).

Mais ses réactions les plus caractéristiques sont celles qu'elle fournit avec les oxydants.

Lorsqu'on traite l'un de ses sels par un mélange de prussiate rouge et de potasse caustique, il y a formation de p-azotoluène et d'une combinaison isomère, sans doute la tritoluylène-triamine. En attaquant son sulfate par le permanganate de potassium, on précipite un mélange de cette dernière base et de toluytritoluyl-triamine, tandis qu'avec l'acide chromique et l'acide acétique on n'obtient que du p-azotoluène (Perkin).

Avec le chlorure de chaux on n'observe pas de coloration violette.

Une solution de p-toluidine dans l'acide sulfurique, étendu d'une molécule d'eau ($S^2H^2O^8 + H^2O^2$), se colore en jaune par l'addition d'acide chromique, dissous dans l'acide sulfurique. Si, à la solution sulfurique, on ajoute quel-

ques gouttes d'acide azotique, il se produit une coloration bleue qui devient rapidement violette, puis rouge et finalement verte; mais si la base contient de l'aniline ou de l'o-toluidine, la coloration bleue ne se manifeste pas, et on n'obtient qu'une coloration rouge sang (Rosenstiehl).

Pour reconnaître la présence de l'aniline, on dissout les bases dans l'éther, on ajoute un égal volume d'eau et quelques gouttes d'une solution de chlorure de chaux : par l'agitation, l'éther se colore en bleu (R.).

Pour déceler la p-toluidine dans l'o-toluidine, on transforme le mélange des bases en acétotoluides et on verse dans l'eau la solution acétique : la liqueur se trouble et laisse déposer l'acéto-p-toluide, tandis que l'acéto-o-toluide reste en dissolution. Un procédé semblable permet de retrouver 2 à 3 % de p-toluidine dans l'aniline (Merz et Weith).

Dosage de la paratoluidine.

Le dosage volumétrique de la paratoluidine exige :

1° De l'éther exempt d'alcool, mais pouvant contenir de l'eau;

2° Une solution éthérée contenant $1^{gr},25$ de base pure pour 250^{cc};

3° Une solution titrée d'acide oxalique dans l'éther contenant 1.473 d'acide cristallisé pur pour 250^{cc}. A 10^{cc} de cette solution doivent correspondre 10^{cc} de la solution de paratoluidine.

On dissout 0,20 de la base dans 80^{cc} d'éther et on ajoute au soluté, peu à peu et à l'aide d'une burette de Gay-Lussac, la dissolution oxalique; il se forme un précipité d'oxalate de p-toluidine, dont l'aspect varie avec la pureté de la base : si la solution en renferme plus de $0^{gr},08$, le précipité est à peu près amorphe; s'il y en a une quantité moindre, il est chatoyant; si la quantité est comprise entre $0^{gr},01$ et $0^{gr},005$, il est nettement cristallin. L'aspect du précipité permet donc de suivre la marche de l'opération et on est averti qu'on approche du terme de la précipitation; on n'ajoute alors la liqueur oxalique que par dixièmes de centimètres cubes, en filtrant de temps en temps dans un matras à parois transparentes. On s'arrête lorsqu'il ne se produit plus de précipité. On s'assure, d'ailleurs, qu'on n'a pas employé un excès sensible de réactif au moyen de la solution titrée de p-toluidine (Rosenstiehl).

Au lieu de saisir le moment où le précipité cesse de se former, on ajoute un excès d'acide oxalique et on filtre ; on évapore l'éther et le résidu, repris par l'eau, est titré avec une solution alcaline (Lorenz).

On peut encore préparer les liqueurs titrées ainsi qu'il suit :

On dissout 4 grammes d'acide oxalique pur dans un litre d'éther exempt d'alcool, mais pouvant contenir de l'eau. D'autre part, on fait dissoudre 1 gramme de paratoluidine pure dans 250 centigrammes d'éther.

Pour fixer le titre de l'acide, on prend 25 centigrammes de solution éthérée, correspondant par conséquent à 0,10 de base, on les place dans un petit matras, puis on ajoute peu à peu l'acide contenu dans une burette graduée en $\frac{1}{10}$ de centimètres cubes. Lorsque la fin de la réaction approche, on ajoute un petit morceau de papier de tournesol et on agite : s'il rougit au bout de quelques instants, par exemple 30 secondes, c'est que toute la toluidine a été précipitée,

car le moindre excès de réactif rend la liqueur acide. Pour les proportions indiquées, il faut 20 à 25 centigrammes de dissolution oxalique.

Une fois le titre fixé, on procède au dosage d'un mélange d'ortho et de paratoluidine, en procédant exactement de la même manière, l'oxalate d'orthotoluidine, soluble dans l'éther, rougissant le papier de tournesol, tout comme l'acide oxalique.

Les résultats sont très exacts si l'éther est absolument privé d'alcool et si l'on se sert toujours d'un même papier de tournesol très sensible. Il ne faut pas s'attendre à voir ce dernier prendre franchement une teinte pelure d'oignon ; on s'arrête à une nuance intermédiaire qu'on note une fois pour toutes, cette nuance étant atteinte dans un temps déterminé, trente secondes par exemple. En prenant ces précautions, on arrive très vite à faire des analyses exactes à 1—2 % près, ce qui est suffisant dans l'industrie.

Se basant sur ce fait que la densité de l'orthotoluidine est relativement beaucoup plus grande que celle de la paratoluidine, Lange a proposé l'emploi d'un pictinomètre ou d'un aréomètre volumineux et très sensible, une différence de densité égale à 0,0001 correspondant à 1 % de paratoluidine. Voici le tableau dressé par ce savant :

Densité à 15° (par rapport à l'eau à 15°).

DENSITÉ à 15°	TENEUR % en orthotoluidine	DENSITÉ à 15°	TENEUR % en orthotoluidine	DENSITÉ à 15°	TENEUR % en orthotoluidine
1,0037	100	1,0012	79,5	0,9987	59
1,0036	99	1,0011	78,5	0,9986	58,5
1,0035	98	1,0010	77,5	0,9985	58
1,0034	97	1,0009	77	0,9984	57,5
1,0033	96	1,0008	76	0,9983	56,5
1,0032	95	1,0007	75	0,9982	56
1,0031	94	1,0006	74	0,9981	55
1,0030	93,5	1,0005	73	0,9980	54,5
1,0029	92,5	1,0004	72,5	0,9979	54
1,0028	91,5	1,0003	72	0,9978	53
1,0027	91	1,0002	71	0,9977	52,5
1,0026	90	1,0001	70	0,9976	51,5
1,0025	89,5	1	69	0,9975	51
1,0024	88,5	0,9999	68,5	DENSITÉ à 20°	
1,0023	88	0,9998	68	0,9939	50
1,0022	87	0,9997	67	0,9938	49,5
1,0021	86,5	0,9996	66,5	0,9937	48,5
1,0020	86	0,9995	65,5	0,9936	48
1,0019	85	0,9994	65	0,9935	47,5
1,0018	84,5	0,9993	64	0,9934	46,5
1,0017	83,5	0,9992	63	0,9933	46
1,0016	82,5	0,9991	62	0,9932	45
1,0015	82	0,9990	61,5	0,9931	44,5
1,0014	81	0,9989	61	0,9930	43
1,0013	80	0,9988	60	0,9929	42

Pour la détermination des produits plus riches en p-toluidine, pâteux ou solides à la température ordinaire, il faut les additionner d'une quantité déterminée d'une toluidine riche en o-toluidine. On déduit alors, par un simple calcul, la composition de la toluidine examinée.

Cette méthode est assurément courte, à la condition que le mélange ne renferme ni aniline, ni xylidine, ou toute autre base autre que l'orthotoluidine. Mais elle est d'une exécution délicate, car il faut rigoureusement tenir compte de la température : en effet, la dilatation, pour un seul degré centigrade, atteint 0,0007, soit une différence de 7 %₀. Il faut se servir d'un thermomètre divisé en cinquièmes de degré.

Si la température d'observation n'est pas exactement 15°, on devra ajouter ou retrancher au tableau ci-dessus 0,0008 par degré, si la densité est supérieure à 1,0008, et 0,0007 par degré, si la densité est inférieure à cette valeur.

En outre, le désavantage de cette méthode, c'est d'exiger une grande quantité de produit.

La méthode de Rosenstiehl, modifiée par Lorenz, donne d'ailleurs de bons résultats, pourvu qu'on observe les précautions qui ont été indiquées, précautions à la vérité qui sont plus délicates que celles qu'on prend d'ordinaire pour un dosage alcalimétrique.

SELS DE PARATOLUIDINE.

La paratoluidine donne avec les acides des sels cristallisables ; avec la plupart des acides, sa solution alcoolique fournit des masses cristallines qui, après une seule cristallisation, constituent des produits purs.

On peut aussi dissoudre la base dans les acides étendus, puis concentrer les solutions à une douce chaleur.

Les sels de p-toluidine ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Stadel, Hofmann, Klein, Lippmann et Vortmann, Leeds, Scholz, Wellington et Tollens, etc.

Les sels de paratoluidine sont incolores ; à la longue, ils prennent une teinte jaunâtre ; mais ils se colorent rapidement en rose lorsqu'ils contiennent un peu d'orthotoluidine. Leur réaction est acide au papier de tournesol. Les alcalis et les carbonates alcalins les décomposent aisément en mettant la base en liberté, sous forme d'un magma cristallin ; comme celle-ci possède une réaction alcaline très faible, on peut apprécier, par un simple titrage, la proportion d'acide contenu dans les sels (Wanklyn).

La paratoluidine donne des précipités verdâtres, cristallins, avec les sels cuivriques ; des précipités orangés, également cristallisés, avec les chlorures de platine et de palladium. Ajoutée à une solution chaude de chlorure ferrique, elle précipite du peroxyde de fer hydraté ; elle déplace aussi l'orthotoluidine de ses sels (Hofmann et Muspratt, Beilstein et Kuhlberg).

Chlorhydrate de paratoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az.HCl$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}Az.HCl$.

Il cristallise en paillettes cristallines ou en prismes clinorhombiques, peu solubles dans l'éther; 100 p. d'eau à 11° en prennent 22 p. 9. Ses solutés ont une grande tendance à la sursaturation. Il est sublimable à la manière du chlorhydrate d'ammoniaque.

Il fournit avec le chlorure de platine *un chloroplatinate* en paillettes orangées, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, ayant pour formule

$$C^{14}H^{9}Az.HCl.PtCl^{2}.$$

Le *bromhydrate* et l'*iodhydrate* de p-toluidine sont des lamelles hygroscopiques.

Azotate de paratoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az.AzO^{6}H$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}Az.AzHO^{3}$.

Il est en cristaux lancéolés, brillants, transparents, plus solubles dans l'eau que les sels correspondants d'aniline et d'orthotoluidine. 100 p. d'eau à 23°,5 en dissolvent 17p,7 ; 100 p. d'alcool à 89° ou 100 p. d'éther en prennent seulement 0,4, à la température de 20°. Il est insoluble dans la benzine et dans le sulfure de carbone.

Sulfate de paratoluidine.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^{9}Az)^{2}.S^{2}H^{2}O^{8}$.
Atom. . . $(C^{7}H^{9}Az)^{2}.SHO^{4}$.

Lames minces, allongées, flexibles, insolubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. 100 p. d'eau à 22°,5 en dissolvent 5p,06, tandis que 100 p. d'alcool à 84° n'en prennent que 1p,3 à 23°.

Suivant Beilstein et Kuhlberg, ce sel est anhydre; il renferme une molécule d'eau, d'après Hofmann et Muspratt.

Le *sulfate acide* ne paraît pas stable. Il a cependant été préparé par Wellington et Tollens ainsi qu'il suit :

On dissout une molécule de p-toluidine dans 3 mol. 1/2 d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. En évaporant avec précaution, il se sépare par le refroidissement des aiguilles, qu'on filtre sur une lame poreuse et qu'on dessèche à 70-80°.

Ce sel, qui a pour formule

$$C^{14}H^9Az^2.S^2H^{28}O,$$

se transforme en sulfate neutre par cristallisation dans l'eau.

Le *phosphate de paratoluidine* est incristallisable, tandis que l'*arséniate* cristallise en lamelles peu fusibles.

Chlorozincates.

Il en existe deux :

1° $C^{14}H^9Az.ZnCl$. — On l'obtient en ajoutant la base dans une solution alcoolique de chlorure de zinc. On obtient une bouillie cristalline, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, décomposables par l'eau.

2° $(C^{14}H^9Az)^2.ZnCl$. — Le composé précédent, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, le laisse déposer, par une évaporation lente, en tables ou en prismes colorés en vert ; on l'obtient encore en traitant le chlorhydrate de paratoluidine par le chlorure de zinc.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Dans le 1er cas, il se dépose à l'état hydraté ; dans le second, à l'état anhydre (Graeffingoff).

Oxalate acide de paratoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.C^4H^2O^8$.
Atom. . . $C^7H^9Az.C^2H^2O^4$.

On le prépare en ajoutant de l'acide oxalique à la toluidine en présence de l'eau, de l'alcool ou de l'éther, et en faisant cristalliser dans l'eau bouillante le produit de la réaction.

Il cristallise en prismes orthorhombiques, fort peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et à froid dans une solution d'oxalate acide d'orthotoluidine, propriété mise à profit pour opérer la séparation de ces deux bases.

100 p. d'eau n'en prennent que 0,836 à 8°,2, et 0,87 à 14° ; 100 p. d'alcool à 84° en dissolvent 0,483 à 22° ; 100 p. d'éther, 0,015 à 15°, 0,043 à 35°, après 2 heures d'ébullition.

L'oxalate acide de paratoluidine prend toujours naissance, quel que soit l'excès de base mis en présence ; dans aucun cas, on n'observe la formation d'un oxalate neutre.

Picrate de paratoluidine.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^9Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.
Atom. . . . $C^7H^9Az.C^6H^3Az^3O^7$.

On le prépare en mélangeant des solutions alcooliques chaudes de p-toluidine et d'acide picrique.

Longs prismes d'un jaune clair, à reflets violacés, fusibles à 169° en se décomposant.

Ce sel exige pour se dissoudre 4,29 p. d'alcool à 95 % à la température de 18°, et 185 p. d'eau à 18°,5 (Smolka).

Paraphénolsulfite.

Grands prismes incolores, translucides, fondant à 202° et se dédoublant, à une température plus élevée, en phénol et acide paramido-m-crésylsulfureux. 100 p. d'eau, à 17°, dissolvent 5,18 p. de ce sel (Pratesi, Lecco).

On a encore décrit quelques sels et plusieurs produits d'addition de la paratoluidine, notamment les suivants :

Un *saccharate* $(C^{14}H^9Az)^2.C^{12}H^{10}O^{16}$, sel cristallin, soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, donnant à la distillation sèche de l'eau, de l'acide carbonique et deux bases, $C^{22}H^{11}Az$ et $C^{36}H^{18}Az^2$ (Kottnitz).

Une *combinaison chloromercurique*,

$$C^{14}H^9Az.HgCl,$$

qui est en magnifiques cristaux, fusibles à 123—125° (Klein).

La *combinaison*,

$$C^{14}H^9Az.HgBr,$$

est en lamelles fusibles à 120—121° (Klein), assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La *combinaison*,

$$C^{14}H^9Az.HgI,$$

fond à 81° (Klein).

Le *cobalticyanure*,

$$(C^{14}H^9Az.HCy)^3.CoCy^3 + 2H^2O^2,$$

est en cristaux à peine colorés, rappelant ceux du nitre (Weselsky).

L'*iodozincate*,

$$C^{14}H^9Az.ZnI,$$

qui se prépare à l'aide de solutions chaudes d'iodure de zinc et de paratoluidine, se dépose par le refroidissement en aiguilles groupées en mamelons (Wohl).

Lorsqu'on chauffe une solution alcoolique d'éther phosphoplatineux avec de la p-toluidine en excès, la coloration jaune disparaît au bout de quelques mi-

nutes. Par le refroidissement, et après concentration, il se dépose une masse cristalline, à laquelle on enlève l'excès de base par des lavages à l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique. Le résidu, lavé à l'air froid, cristallisé deux ou trois fois dans l'alcool bouillant, a pour formule

$$Ph(C^4H^5O^2)^3.C^{14}H^9Az.Pt^2Cl^2.$$

Traité par une solution alcoolique de potasse, il se dédouble en chlorure de potassium et en un nouveau produit incolore, moins soluble que son générateur dans l'alcool, véhicule bouillant qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de fines aiguilles, soyeuses, insolubles dans l'eau, ayant pour formule brute,

$$PhC^{26}H^{26}AzPt^2O^{10}.$$

Le *sel double de nickel*, $C^{14}H^9Az.NiCl$, s'obtient sous forme de cristaux verts en additionnant de p-toluidine une dissolution alcoolique de chlorure de nickel. Il retient une molécule d'alcool de cristallisation.

Le *sel double de cobalt*, $C^{14}H^9Az.CoCl$, cristallise en belles aiguilles bleues.

Le *cyanoplatinate*,

$$C^{14}H^9Az.C^2Az.Pt(C^2Az),$$

s'obtient en traitant le cyanure de platine et de baryum par le sulfate de p-toluidine. Il se présente sous forme de cristaux roses, monocliniques.

Enfin la p-toluidine s'unit avec les phénols pour former des corps bien définis, mais peu stables. Avec le phénol ordinaire, par exemple, on obtient des aiguilles fusibles à 31°, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur.

La combinaison avec le β-naphtol fond à 81° (Dyson).

Avec la résorcine et l'hydroquinon, Hatschek et Zega ont obtenu les combinaisons suivantes :

M-oxyphényl-p-crésylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{15}AzO^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}AzO = C^6H^4(OH)(AzH.C^7H^7)$.

On chauffe pendant huit heures, vers 260°, une molécule de p-toluidine avec deux molécules de résorcine et deux molécules de chlorure de calcium sec. En distillant le produit de la réaction, on recueille à 330-370° un liquide huileux, qu'on purifie par des distillations répétées, d'abord dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, puis dans un courant d'hydrogène. On obtient finalement des aiguilles brillantes, incolores, fondant à 91° et bouillant à 350°.

Cette base est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acétone; elle est peu soluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau bouillante. Elle forme, avec la potasse et la soude, des combinaisons cristallines peu stables.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{15}AzO^2.HCl,$$

est un sel déliquescent.

Le *dérivé formique*,

$$C^2O^2(C^{26}H^{13}AzO^2),$$

en atomes,

$$C^6H^4(OH)(Az.CHO.C^7H^7),$$

se prépare en chauffant la base, dans un appareil à reflux, avec de l'acide formique en excès. Il fond à 146°.

Le *dérivé dibenzoylé*,

$$2C^{14}H^4O^2.(C^{26}H^{13}AzO^2),$$

en atomes,

$$C^6H^4(OC^7H^5O)(Az.C^7A^5O.C^7H^7),$$

cristallise en aiguilles incolores, fusibles vers 105°. Il se dissout à froid dans l'acide nitrique, et la solution, étendue d'eau, laisse déposer des aiguilles jaunes, dinitrées, fusibles à 110°, ayant pour formule :

$$C^{54}H^{19}(AzO^4)^2O^6.$$

Lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique de la base du nitrite de sodium, puis de l'acide chlorhydrique, il se dépose un dérivé nitrosé,

$$C^{26}H^{12}(AzO^2)AzO^2,$$

en atomes,

$$C^6H^4(OH)(Az.AzO.C^7H^7),$$

qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 105°.

Le *dérivé diéthylique*,

$$2C^4H^4.(C^{26}H^{13}AzO^2),$$

se prépare en chauffant la base, vers 100°, avec de l'iodure d'éthyle et de la potasse.

Liquide huileux, jaune rougeâtre, qui se colore fortement au contact de l'air.

Par distillation avec la poudre de zinc, la m-oxyphényl-p-crésylamine se transforme en phényl-p-crésylamine, fusible à 86-87°, bouillant à 334°.

Di-p-crésyl-m-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{20}Az^2 = C^{12}H^2(C^{14}H^9Az)^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{20}Az^2 = C^6H^4(AzH.C^7H^7)^2$.

Elle résulte de l'union d'une molécule de résorcine et de deux molécules de p-toluidine, avec élimination de deux molécules d'eau :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^2 + 2C^{14}H^9Az = 2H^2O^2 + C^{12}H^2(C^{14}H^9Az)^2.$$

On chauffe à 200-220° une partie de résorcine avec quatre parties de p-toluidine et deux parties de chlorure de zinc ; on dissout le produit de la réaction dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'acétate de sodium.

Elle est en aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 137°, peu solubles à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique, assez solubles à chaud dans ces dissolvants.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{20}Az^2.2HCl,$$

est une poudre cristalline, incolore, dissociable par l'eau.

Le *dérivé diacétylé*,

$$2C^4H^2O^2.(C^{40}H^{20}Az^2),$$

constitue des cristaux blancs, fusibles à 176°.

Le *dérivé dibenzoylé*,

$$2C^{14}H^4O^2.(C^{40}H^{20}Az^2),$$

cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 152°.

Le *dérivé nitrosé*,

$$C^{40}H^{18}(AzO^2)^2Az^2,$$

en atomes,

$$C^6H^4(Az.AzO.C^7H^7)^2,$$

se prépare en attaquant la base par le nitrate de sodium et l'acide acétique.

Il est en aiguilles jaunes, décomposables vers 150°, solubles dans la benzine et dans l'alcool, surtout à chaud.

Le *dérivé diméthylé*,

$$2C^2H^2.(C^{40}H^{20}Az^2),$$

qui se prépare en chauffant la base avec de la potasse et de l'iodure de méthyle, est un liquide huileux, rougeâtre, qui bout vers 400°.

Para-oxyphényl-p-crésylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{15}AzO^{2} = C^{12}H^{4}O^{2}(C^{14}H^{9}Az)$.
{ Atom. . . $C^{13}H^{13}AzO = C^{6}H^{4}(OH)(AzH.C^{7}H^{7})$.

On chauffe à 260° un mélange d'hydroquinon, de p-toluidine et de chlorure de calcium; on purifie le produit par distillation fractionnée, puis dans un courant de vapeur d'eau, et enfin dans un courant d'hydrogène.

Elle cristallise en lamelles fusibles à 122°, bouillant sans altération à 350-360°; elle est soluble dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique. Distillée avec de la poudre de zinc, elle se transforme en phényl-p-crésylamine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{15}AzO^{2}.HCl,$$

est en flocons blancs, que l'eau décompose.

Le *dérivé diacétylé*,

$$2C^{4}H^{2}O^{2}(C^{26}H^{15}AzO^{2}),$$

est en grandes lamelles, fusibles à 101°.

Le *dérivé dibenzoylé*,

$$2C^{14}H^{4}O^{2}(C^{26}H^{15}AzO^{2}),$$

se prépare au moyen du chlorure de benzoyle. Il cristallise en petits prismes incolores, fusibles à 169°.

Le *dérivé nitrosé*,

$$C^{26}H^{12}(AzO^{2})AzO^{25},$$

cristallise sous forme d'aiguilles brunes, se décomposant par fusion à 130°.

Le *dérivé diéthylé*,

$$2C^{4}H^{4}(C^{26}H^{15}AzO^{2}),$$

est une masse confusément cristallisée, qui distille vers 340° dans un courant d'hydrogène.

Le *dérivé diméthylé*,

$$2C^{2}H^{2}(C^{26}H^{15}AzO^{2}),$$

bout à 330°.

Di-p-crésyl-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{20}Az^2 = C^{12}H^2(C^{14}H^9Az)^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{20}Az^2 = C^6H^4(AzH.C^7H^7)^2$.

Obtenue en chauffant pendant dix heures, à 220°, un mélange d'hydroquinon, de p-toluidine et de chlorure de zinc.

Elle cristallise en lamelles incolores, brillantes, fusibles à 182°, à peine solubles dans l'éther de pétrole, facilement dans l'alcool bouillant, la benzine, l'acide acétique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{20}Az^2.2HCl,$$

est une poudre cristalline, qui se dissocie au contact de l'eau.

Le *dérivé diacétylé*,

$$2C^4H^2O^2(C^{40}H^{20}Az),$$

est en beaux cristaux rhomboédriques, légèrement jaunâtres, fusibles à 172-173°.

Le *dérivé dibenzoylé*,

$$2C^{14}H^4O^2(C^{40}H^{20}Az^2),$$

cristallise en petites houppes fondant à 222°.

Le *dérivé dinitrose*,

$$C^{40}H^{18}(AzO^2)^2Az^2,$$

cristallise en lamelles jaune citron fondant à 152°, mais en se décomposant.

Le *dérivé diméthylé*,

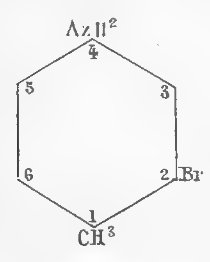
$$2C^2H^2(C^{40}H^{20}Az^2),$$

se présente sous forme de larges aiguilles incolores, fusibles à 155°.

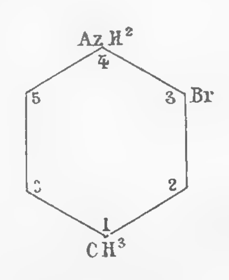
Lorsqu'on chauffe un mélange de phényl-p-crésyl-p-phénylène-diamine, d'aniline, de chlorure de zinc et de chlorure de calcium, pendant huit à dix heures, à 220°, on n'obtient pas la phényl-p-crésyl-p- phénylène-diamine, mais seulement la di-p-crésyl-p-phénylène-diamine; on arrive au même résultat en chauffant un mélange d'o-toluidine et de p-oxyphényl-p-crésylamine, l'o-crésyl-p-crésyl-p-phénylène-diamine ne paraissant pas susceptible de prendre naissance dans ces conditions; toutefois, il se forme des traces de di-o-crésyl-p-phénylène-diamine. (Hatschek et Zega.)

Produits de substitution de la paratoluidine.

On admet, dans la théorie atomique, que les dérivés de substitution de la p-toluidine renferment tous les groupes substitués dans le noyau benzinique, et que les dérivés monosubstitués peuvent exister sous deux modifications isomériques. Par exemple, il existe deux bromotoluidines : l'ortho-bromotoluidine (1 : 2 : 4), et la méta-bromotoluidine (1 : 3 : 4).



Ortho-bromotoluidine.



Méta-bromotoluidine.

MÉTA-CHLORO-PARATOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8ClAz$.
Atom. . . C^7H^8ClAz.

($CH^3 : Cl : AzH^2 = 1 : 3 : 4$).

Wroblewsky l'a préparée en attaquant l'acéto-métachloro-paratoluide par la potasse alcoolique ; on ajoute de l'eau au produit et on distille avec les vapeurs aqueuses.

Elle prend encore naissance, mais en petites proportions, lorsqu'on traite le chlorhydrate de paratoluidine par le chlore.

C'est un liquide incolore, bouillant à 222°, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau ; sa densité à 20° est égale à 1,181. Son dérivé diazoïque, bouilli avec de l'eau, fournit du m-chlorotoluène, sans m-chlorophénol.

Le *chlorhydrate*, $C^{14}H^8ClAz.HCl$, est en tables quadratiques, incolores, nacrées, peu solubles dans l'eau, sublimables sans décomposition au-dessus de 210° (Wroblewsky).

L'*azotate*, $C^{14}H^8ClAz.AzO^6H$, est en grands prismes jaunes, brillants, qui commencent à brunir vers 180°, et qui fondent à 189°. 100 p. d'eau, à 19°, en prennent 2 p. 593.

Le *sulfate acide*, $C^{14}H^8ClAz.S^2H^2O^8$, est en grandes aiguilles, très solubles dans l'eau.

L'*oxalate acide*, $C^{14}H^8ClAz.C^4H^2O^8$, est sous forme de grandes aiguilles peu solubles dans l'eau (Wroblewsky).

BROMOTOLUIDINES.

1° *Ortho-bromotoluidine.*

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz$. / Atom. . . C^7H^8BrAz.

$(CH^3 : Br : AzH^2 = 1 : 2 : 4)$.

Obtenue par Nevile et Winther en réduisant l'o-bromo-p-nitrotoluène.
Corps fusible à 25°, que le brome transforme en tribromotoluidine.

2° *Méta-bromotoluidine.*

$(CH^3 : Br : AzH^2 = 1 : 3 : 4)$.

Elle prend naissance lorsqu'on dirige un courant d'air, saturé de vapeurs de brome, dans une dissolution aqueuse de chlorhydrate de paratoluidine. Lorsque la moitié théorique du brome est absorbée, on filtre pour séparer le dérivé dibromé, on évapore à sec et on reprend par l'eau froide, qui dissout un mélange de chlorhydrates de p-toluidine et de m-bromo-p-toluidine, en laissant un résidu de matières résineuses. Additionnée d'ammoniaque, la liqueur laisse précipiter le dérivé métabromé, tandis que la paratoluidine reste en dissolution. La base, mise en liberté, est transformée en chlorhydrate, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau, avant de le décomposer par la potasse (Wroblewsky).

Il est préférable de saponifier la m-bromo-paratoluidine par une dissolution alcoolique bouillante de potasse caustique. En étendant le liquide d'eau et en le soumettant à la distillation, la base bromée passe avec les vapeurs aqueuses.

Elle est liquide, incolore, solidifiable vers 8° ; elle bout à 240° ; sa densité à 20° est égale à 1,51. Son odeur se rapproche de celle de son générateur. Elle est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Ses sels cristallisent aisément.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^8BrAz.HCl,$$

est en prismes à 4 pans, incolores, peu solubles dans l'eau. Il commence à brunir vers 210° et fond à 221°, en se décomposant légèrement.

L'*azotate*,

$$C^{14}H^8BrAz.AzO^6H,$$

est en gros cristaux lamellaires, jaunes, fusibles à 182°. 100 parties d'eau en prennent 2 p. 533, à la température de 19°.

Le *sulfate acide*,

$$C^{14}H^8BrAz.S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

cristallise en grandes aiguilles, colorées en rose, très solubles dans l'eau.

L'*oxalate acide*,

$$C^{14}H^8BrAz.C^4H^2O^8,$$

est également en grandes aiguilles incolores, mais peu solubles dans l'eau (Wroblewsky).

L'acide p-amido-m-toluylsulfonique, $C^{14}H^8BrAz.S^2O^6$, distillé avec de l'hydrate de potasse, donne une bromotoluidine, problablement identique avec la précédente (Pechmann).

1° *Méta-dibromotoluidine.*

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br^2Az$.
Atom. . . $C^7H^7Br^2Az$.

$(CH^3 : Br : AzH^2 : Br = 1 : 3 : 4 : 5)$.

Elle se forme, en même temps que la base précédente, lorsqu'on fait passer de l'air chargé de brome dans une solution aqueuse de chlorhydrate de paratoluidine. Avec deux molécules de brome pour une de sel, elle prend surtout naissance, et la moitié environ de la base reste inaltérée. Ne formant pas de sel, le dérivé dibromé se précipite au sein de la liqueur acide. On le purifie par distillation avec la vapeur d'eau et par cristallisation dans l'alcool.

On l'obtient encore lorsqu'on attaque par quatre molécules de brome l'acide p-amido-m-crésylsulfureux (Pechmann).

Elle cristallise en longues aiguilles, fusibles à 73°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Saturée de gaz nitreux, l'alcool la convertit en diméta-dibromotoluène, ce qui établit sa constitution.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, mais se dépose inaltérée par le refroidissement.

L'acide nitrique agit vivement sur elle, en formant des produits résineux, solubles dans les alcalis. Le brome la détruit sans fournir de tribromotoluidine (Wroblewsky).

2° *Para-dibromotoluidine.*

$(CH^3 : Br : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5)$.

Obtenue par Wroblewsky en réduisant le p-dibromonitrotoluène.

Elle cristallise en prismes fusibles à 83°, ou en lamelles qui fondent à 84-85° (Nevile). On peut la transformer en tribromotoluène, fusible à 111°.

3° *Di-o-dibromotoluidine.*

$(CH^3 : AzH^2 : Br^2 = 1 : 4 : 2 : 6)$.

Obtenue par Nevile et Winther en réduisant le di-o-bromo-paratoluène.

Corps solide, fusible à 87°, donnant avec le nitrite d'éthyle le (v-) m-dibromotoluène.

Tribromotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6Br^3Az$.
Atom. . . $C^7H^6Br^3Az$.

On a décrit trois corps isomériques répondant à cette formule.

1° $(CH^3 : AzH^2 : Br^3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 5)$.

Obtenue par Nevile et Winther en bromant l'o-bromo-p-toluidine.

Aiguilles fusibles à 82°,5-83°.

2° $(CH^3 : AzH^2 : Br^3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 6)$.

Obtenue par Pechmann en réduisant le tribromo-p-nitrotoluène, fusible à 105°,8.

Aiguilles fusibles à 118°, volatilisables dans la vapeur d'eau.

3° Le troisième isomère a été préparé par Pechmann, en attaquant par le brome l'acide p-amido-m-toluylsulfonique.

Longues aiguilles, fusibles à 113°.

La formation d'un tel dérivé est d'autant plus singulière qu'en traitant la p-toluidine libre par le brome, on n'obtient qu'une dibromotoluidine (Wroblewsky).

Tétrabromotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5Br^4Az$.
Atom. . . $C^7H^5Br.AzH^2$.

Obtenue par Nevile et Winther au moyen du brome et de la dibromo-p-toluidine (1 : 4 : 2 : 6).

Fines aiguilles, fusibles à 226-227°.

DIIODOTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7I^2Az$.
Atom. . . $C^7H^7I^2Az = CH^3.C^6H^2I^2.AzH^2$.

(CH^3 : I : AzH^2 : I = 1 : 3 : 4 : 5).

Le chlorure d'iode est sans action sur l'acéto-p-toluidine ; par contre, ce réactif agit facilement sur le chlorhydrate de paratoluidine. Avec une molécule de chlorure d'iode, il se produit, après quelques heures, un dépôt amorphe, tandis que la solution laisse déposer à la longue un précipité floconneux, blanc, cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles arborescentes, qui fondent à 124°,5 et qui constituent une di-iodo-p-toluidine (Michael et Worton).

Nitrotoluidines.

On connaît deux dérivés mononitrés et deux dérivés dinitrés.

En dissolvant la p-toluidine dans 10 parties d'acide sulfurique concentré et en nitrant, vers zéro, par la quantité théorique d'acide nitrique, on obtient deux isomères qui fondent l'un à 78°, l'autre à 114°; la première base nitrée est en plus grande quantité; elle se forme d'ailleurs presque exclusivement en employant 20 parties d'acide sulfurique et en ajoutant un mélange nitro-sulfurique. Pendant la réaction, la température doit être maintenue aussi basse que possible (Ullmann, Bernthsen, Nötling et Colin).

1° ORTHO-NITROTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^7H^8(AzO^2)Az$.

(CH^3 : AzO^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 4).

En réduisant le dinitrotoluène-α par le sulfure d'ammonium, Cahours a

obtenu une nitrotoluidine, qui n'est autre chose, d'après Beilstein et Kuhlberg, que l'o-nitro-paratoluidine :

$$C^{14}H^6(AzO^4)^2 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{14}H^6(AzO^4)AzH^2.$$

Pour préparer cette base, on traite le carbure dinitré, dissous dans l'alcool ammoniacal, par un courant d'hydrogène sulfuré, en suivant la méthode de réduction qui s'applique à la dinitrobenzine.

La marche suivante a été indiquée par Nötling et Collin : à une dissolution fortement refroidie de 100 grammes de p-toluidine dans 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., on ajoute un mélange formé de 75 grammes d'acide nitrique (D = 1,48) et de 300 grammes d'acide sulfurique concentré, la température étant maintenue au voisinage de zéro. On laisse reposer le mélange et on ajoute lentement 5 à 6 litres d'eau, de manière que la température ne dépasse pas 25° ; on filtre, on étend à 15 à 16 litres et on sature par le carbonate de soude ; on lave et on purifie le produit par expression, puis par cristallisation dans l'alcool étendu. Le rendement atteint le poids de la toluidine employée.

L'ortho-nitro-paratoluidine cristallise en lamelles très allongées, jaunes, brillantes, fusibles à 77°,5. Elle est peu soluble dans le sulfure de carbone et dans l'eau à la température ordinaire, plus soluble à chaud. Le nitrite d'éthyle la convertit en o-nitrotoluène ; les réducteurs puissants, comme l'étain et l'acide chlorhydrique, la transforment en ortho-p-crésylène-diamine, fusible à 99°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^8(AzO^4)Az.HCl,$$

cristallise en aiguilles plus ou moins volumineuses, groupées en faisceaux jaunes, assez solubles dans l'eau, fondant vers 220°, mais en s'altérant.

Le *nitrate*,

$$C^{14}H^8(AzO^4)Az.AzO^6H,$$

est en petites lamelles jaunes, qui fondent en se décomposant vers 185°.

Le *sulfate*,

$$[C^{14}H^8(AzO^4)Az]^2S^2H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

est en petites aiguilles fines, groupées en étoiles, faiblement colorées en rose (Cahours, Beilstein et Kuhlberg).

2° MÉTA-NITROTOLUIDINE.

$$(CH^3 : AzO^2 : AzH^2 = 1 : 3 : 4).$$

On la prépare en faisant bouillir, pendant quelques minutes, l'acéto-m-nitro-paratoluidine avec de la potasse alcoolique, précipitant le produit par l'eau et

purifiant le dépôt par cristallisation dans l'alcool. En nitrant comme ci-dessus, le p-acétoluide, mais avec 4 parties seulement d'acide sulfurique, on obtient surtout le dérivé méta-nitré; mais, quelle que soit la quantité d'acide sulfurique, on n'obtient jamais exclusivement ce dérivé.

Elle cristallise dans l'alcool en petits prismes rouges, fondant à 114° (Beilstein et Kuhlberg), à 110° (Kelbe), à 116° (Gattermann). A peine soluble dans l'eau, elle est très soluble dans l'alcool bouillant.

Elle se distingue de son isomère par sa faible tendance à se combiner aux acides; c'est ainsi qu'au contact de l'acide azotique, elle s'échauffe, mais la combinaison est détruite par une affusion d'eau.

Chauffée pendant longtemps avec une lessive de soude, elle se dédouble en ammoniaque et en m-nitroparacrésol, fusible à 33°,5 :

$$C^{14}H^8(AzO^4)Az + NaHO^2 = AzH^3 + C^{14}H^6Na(AzO^4)O^2.$$

Le sulfate de son dérivé diazoïque (m-nitro-diazo-paratoluène) est ramené à chaud par l'alcool absolu à l'état de m-nitrotoluène (B. et K.).

Friederici a décrit un *chlorhydrate*, $C^{14}H^8(AzO^4)Az.HCl$, ainsi qu'un *azotate*, $C^{14}H^8(AzO^4)Az.AzHO^6$.

Gattermann prépare la m-nitro-p-toluidine en maintenant à 30-40° un mélange de 400 grammes d'acide nitrique (D = 1,45) et de 100 grammes de p-acétotoluide pulvérisé. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on filtre et on saponifie à l'ébullition par la potasse alcoolique.

Ainsi obtenue, elle est sous forme d'aiguilles rouge clair, fusibles à 116°.

Gattermann a préparé les dérivés suivants :

M-nitro-p-éthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4[C^{14}H^8(AzO^4)Az]$.
Atom. . . $C^6H^3(CH^3)(AzO^2)(AzH.C^2H^5)$.

On chauffe en tubes scellés, à 120-130°, 10 parties de la base avec 12 parties d'iodure d'éthyle, en présence de l'alcool; on entraîne le dérivé éthylé dans un courant de vapeur d'eau. On peut aussi dissoudre à chaud le produit de la réaction dans l'acide chlorhydrique concentré et précipiter par un grand excès d'eau.

La nitramine se dépose sous forme d'aiguilles rouges, fusibles à 58-59°.

Elle fournit par réduction la diamine correspondante,

$$C^4H^4[C^{14}H^8(AzH^2)Az],$$

qu'on purifie par cristallisation dans de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

On obtient ainsi des lamelles qui peuvent atteindre jusqu'à 2 centimètres de longueur, fusibles à 54-55°, brunissant à l'air. Chose curieuse, un cristal, jeté sur l'eau, y prend un vif mouvement de rotation, beaucoup plus accentué que

celui du camphre. Il en est de même de plusieurs diamines : les trois phénylènes-diamines, la m-p-crésylène-diamine, la méthylcrésylène-diamine.

M-dinitro-p-éthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4[C^{14}H^7(AzO^4)^2Az]$.
Atom. . . $C^6H^2(CH^3)(AzO^2)(AzH.C^2H^5)(AzO^2)$.

$$[CH^3 : AzO^2 : (AzH.C^2H^5) : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5].$$

On traite le dérivé mononitré par 5 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,5, à une température ne dépassant pas 30°. Par une affusion d'eau, il se sépare de petites aiguilles orangées, qui fondent à 126-126°,5.

Un courant d'acide nitreux, passant à travers une dissolution très acide du sulfate, fournit de l'acide dinitrobenzoïque, fusible à 203-204°.

Dans une solution alcoolique, l'acide nitreux engendre une *nitrosamine*,

$$C^4H^4[C^{14}H^6(AzO^2)(AzO^4)^2Az],$$

qui cristallise dans la benzine en cristaux rhombiques, jaunâtres, fusibles à 77-78°.

Trinitro-éthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4[C^{14}H^6(AzO^4)^3Az]$.
Atom. . . $C^6H(CH^3)(AzO^2)^3(AzH.C^2H^5)$.

On attaque la nitro-éthyltoluidine avec de l'acide nitrique à 1,52; on précipite par l'eau et on purifie par cristallisation dans l'alcool.

On obtient ainsi des aiguilles jaunes, fusibles à 115-116°, identiques avec la dinitro-p-crésyléthylnitramine de Van Romburgh.

M-nitro-p-méthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2[C^{14}H^8(AzO^4)Az]$.
Atom. . . $C^6H^3(CH^3)(AzO^2)(AzH.CH^3)$.

$$[CH^3 : AzO^2 : AzH.CH^3 = 1 : 3 : 4].$$

Se prépare avec l'iodure de méthyle, en présence de l'alcool méthylique.

Elle cristallise en lamelles ou en aiguilles, fusibles à 84-85°.

La *m-amido-p-méthyltoluidine*, qui se prépare en réduisant la base précédente, est en lamelles fusibles à 43-44°.

La *dinitro-méthyltoluidine* se prépare comme le dérivé éthylé correspondant. Aiguilles rouge clair, fusibles à 129°.

La *trinitro-méthyltoluidine* constitue des aiguilles jaunâtres, fusibles à 137-138° (Gattermann).

3° NITROTOLUIDINE.

$(CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4)$.

Elle a été préparée par Nötling et Collin en attaquant l'o-toluidine par 10 parties d'acide sulfurique, ou mieux l'o-acétotoluide par 20 parties du même acide.

Limpricht a vu qu'elle prend naissance, en même temps que l'isomère fusible à 77°,5, lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de dinitrotoluène $(CH^3 : AzO^2 = 1 : 2 : 4)$. On chauffe de manière à opérer une distillation lente de l'alcool; on distille, puis on traite le résidu par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, qui ne dissout pas l'isomère fusible à 77°,5. Le résidu, décomposé par un alcali, est purifié par cristallisation dans l'alcool.

Elle cristallise en prismes jaunes, fusibles à 107°. L'acide nitreux la transforme en p-nitrotoluène.

Le *dérivé acétylé*, qu'on prépare en faisant bouillir la base avec l'anhydride acétique, cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 150-151°.

4° NITROTOLUIDINE.

$(CH^3 : AzO^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 5)$.

Le dinitrotoluène, résultant de l'action de l'acide nitrique fumant et de l'acide sulfurique sur le toluène, renferme deux isomères, qu'on précipite par l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool, jusqu'à ce qu'il cesse de se former des cristaux fusibles à 70°,5.

L'eau mère est traitée par un courant de vapeur d'eau qui entraîne le dérivé mononitré. Le résidu étant réduit à chaud par le sulfure d'ammonium alcoolique, on évapore l'alcool, on épuise par l'acide chlorhydrique et on précipite par l'ammoniaque; on purifie le produit dans l'eau ou dans l'alcool étendu.

Ainsi obtenue, cette nitrotoluidine est sous forme d'aiguilles orangées, fusibles à 53°. Elle donne avec les acides des sels bien cristallisés. A l'ébullition, l'anhydride acétique la transforme en nitracétotoluide, fusible à 136°.

Les agents réducteurs, comme l'amalgame de sodium en solution alcoolique, la poudre de zinc et la potasse, réagissent différemment sur les nitrotoluidines qui précèdent : tantôt on obtient des dérivés définis, tantôt des produits résineux (Limpricht).

La nitrotoluidine, fusible à 114°, se transforme facilement en crésylènediamine.

La nitrotoluidine fusible à 107°, qui dérive du dinitrotoluène fusible à 70°,5, fournit de l'*azoxy-toluidine.*

Azoxy-toluidine.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^8Az^2)O^2$. Atom. . . $(C^7H^8Az^2)O = O \lt \begin{matrix} CH^3 \gt C^6H^3.AzH^2 \\ Az \\ | \\ Az \\ CH^3 \gt C^6H^3.AzH^2. \end{matrix}$

La dissolution alcoolique concentrée de la base est additionnée lentement, par petites portions, d'amalgame de sodium, en neutralisant chaque fois par l'acide acétique. Il se sépare des cristaux jaunes, sous forme d'un magma épais, qu'on lave et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

L'azoxy-toluidine est en longues aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 168°. Elle se combine aux acides pour donner des sels bien cristallisés.

En la chauffant avec 10 parties d'acide sulfurique concentré à 100-110°, pendant 24 heures, l'eau précipite un produit qu'on fait cristalliser dans l'alcool étendu. Ce corps, qui cristallise en aiguilles d'un rouge foncé, fond à 211° en se décomposant; il représente l'*oxyazotoluidine.* Le chlorure stanneux le scinde en crésylène-diamine et en oxy-crésylène-diamine.

L'*azotoluidine*,

$$(C^{14}H^8Az^2)^2,$$

est le résultat d'une réduction plus avancée de l'azoxytoluidine par l'amalgame de sodium. Elle se forme en même temps que l'*hydrazotoluidine,* $(C^{14}H^9Az^2)^2$, dernier corps moins soluble, qui se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres, infusibles, à peine solubles dans l'alcool absolu.

Purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, l'azotoluidine est en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 197°; les cristaux qui se déposent dans l'alcool ont une couleur rouge. Elle forme, ainsi que l'hydrazotoluidine, des sels bien cristallisés avec les acides (Limpricht).

1° DINITROTOLUIDINE DYSSYMÉTRIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7(AzO^4)^2Az$. Atom. . . $C^7H^7(AzO^2)^2Az$.

$$(CH^3 : AzO^2 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5).$$

On l'obtient en traitant une partie de p-acétoluidine par 4 parties d'acide azotique à 49° B.; on décompose ensuite le dérivé acétylé par une quantité équivalente de potasse alcoolique (B. et K.).

Kelbe prend pour point de départ l'éther éthylique du dinitro-p-créosol, qu'il décompose à froid par une dissolution alcoolique d'ammoniaque.

Elle cristallise dans le sulfure de carbone en longues aiguilles, fusibles à 166°, peu solubles dans l'alcool, même bouillant; 100 parties de sulfure de carbone n'en prennent que 0,32 à 18°. Elle est également très peu soluble dans la benzine; l'éther en prend à peine.

Le sulfure d'ammonium la transforme en une nitrocrésylène-diamine, fusible à 132°. Mise en suspension dans l'alcool ou dans l'acide nitrique, elle n'est pas attaquée à froid par le gaz nitreux; à l'ébullition dans l'alcool, il paraît se former du dinitro-toluène. La soude étendue et bouillante la transforme rapidement en dinitro-p-crésol, fusible à 85°,5 tandis qu'il se dégage de l'ammoniaque.

Elle ne forme pas de sels. A l'ébullition, elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, mais l'eau la précipite de cette dissolution (Beilstein et Kuhlberg).

Enfin, oxydée par l'acide chromique, elle engendre de l'acide chrysanisique

$$(CO^2H^3 : AzO^2 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5).$$

2° DINITROTOLUIDINE SYMÉTRIQUE.

$$(CH^3 : AzO^2 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4 : 6).$$

Elle a été préparée par Tiemann en réduisant partiellement le trinitrotoluène par le sulfhydrate d'ammonium.

A cet effet, on triture 1 partie du dérivé trinitré avec 2 parties d'alcool ordinaire et on ajoute peu à peu la quantité théorique d'acide sulfhydrique, à l'état de sulfhydrate d'ammoniaque. Après quelque temps de contact, on précipite par l'eau, on reprend le précipité par l'acide chlorhydrique d'une densité de 10,5, puis on précipite de nouveau par l'ammoniaque. On purifie successivement le produit au moyen du chloroforme et de l'acide acétique à 50°.

Aiguilles jaunes, capillaires, fusibles à 167-168°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme et la benzine, peu solubles dans l'eau bouillante et dans le sulfure de carbone, ne donnant pas par l'acide chromique d'acide chrysanisique (B.).

Méta-brom-m-nitro-paratoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^7H^7Br(AzO^2)Az$.

$$(CH^3 : Br : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5).$$

Suivant Wroblewsky, on obtient ce dérivé en décomposant l'acéto-m-bromométanitro-paratoluide par la soude bouillante; la base, mise en liberté, est

distillée dans un courant de vapeur d'eau. On peut aussi bromer la m-nitro-p-toluidine (Nevile, Winther).

Elle cristallise dans l'acide acétique faible en belles aiguilles orangées, fusibles à 64°,5. L'alcool, saturé de gaz nitreux, la transforme en m-bromotoluène symétrique.

THIO-P-TOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^2S^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^2S = S \langle {C^6H^3(AzH^2).CH^3 \atop C^6H^3(AzH^2).CH^3}$.

Le soufre réagit directement à l'ébullition sur la paratoluidine, pour former un produit de substitution, avec dégagement d'hydrogène sulfuré :

$$2C^{14}H^9Az + S^4 = S^2H^2 + (C^{14}H^8SAz)^2.$$

La réaction étant plus facile en présence de l'oxyde de plomb, on fait bouillir un mélange de paratoluidine, de soufre et de litharge ; on isole ensuite le produit de la réaction par un procédé analogue à celui qui a été indiqué pour la thianiline.

La thioparatoluidine cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 103°,5, rappelant celle de la naphtaline. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, fort peu dans l'eau bouillante. L'acide sulfurique la dissout lentement, avec production d'une coloration jaune brun.

Elle se combine aux acides pour engendrer des sels qui cristallisent facilement ; ils sont acides et partiellement décomposables par l'eau. Traités par les oxydants, comme le chlorure ferrique, le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, ils se colorent successivement en jaune, en brun-rouge, en rouge framboise, et donnent finalement un précipité.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{16}Az^2S^2.HCl,$$

est en longs prismes anhydres, incolores et brillants.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{16}Az^2S^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

s'obtient en additionnant une solution du sel précédent de chlorure platinique. Il cristallise en fines aiguilles jaunes.

Le *sulfate*,

$$C^{28}H^{16}Az^2S^2.H^2S^2O^8,$$

est sous forme d'un précipité blanc, anhydre, qu'on obtient en neutralisant par l'acide sulfurique une solution alcoolique de la base.

L'eau acidulée par l'acide sulfurique laisse déposer ce sel en aiguilles groupées sous forme de mamelons qui renferment deux molécules d'eau de cristallisation (Merz et Weith).

Acides sulfonés de la paratoluidine.

On connaît les deux acides monosulfonés isomériques, prévus par la théorie, un dérivé disulfoné et leurs dérivés bromés.

ACIDE P-TOLUIDINE-O-SULFONÉ.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.S^2O^6 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^7H^9Az.SO^3 + H^2O$.

$(CH^3 : AzH^2 : SO^3H = 1 : 4 : 2)$.

Syn. : *Acide paramido-o-crésylsulfureux, — Acide toluyl-sulfamique, — Acide β-amido-crésylsulfureux, — Acide sulforthotoluidique.*

Il a été obtenu pur en réduisant l'acide paranitro-o-crésylsulfureux par le sulfure d'ammonium (Beilstein et Kuhlberg). Il se forme encore lorsqu'on chauffe la p-toluidine avec de l'acide sulfurique fumant (Sell, Malyschew, Buff); mais alors il est accompagné de son isomère et d'acide disulfoné. Toutefois, il domine dans le produit, lorsque la température reste relativement basse; d'ailleurs, les deux acides isomériques se transforment l'un dans l'autre lorsqu'on les chauffe à 180-200° pendant vingt minutes (Pechmann).

Pour le préparer, on verse sur la toluidine deux parties d'acide sulfurique fumant et on chauffe graduellement le mélange jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des quantités notables d'acide sulfureux. Par une affusion d'eau, il se dépose une masse cristalline qu'on reprend par de l'eau bouillante additionnée de noir animal. En se refroidissant, le soluté abandonne deux espèces de cristaux : de fines aiguilles et des tables rhombiques qu'on sépare grossièrement par lévigation. L'eau bouillante dissout plus facilement les cristaux aiguillés, qu'on achève de purifier par cristallisation dans l'eau. C'est l'acide *méta*.

On peut aussi opérer la séparation à l'aide de l'alcool ordinaire, qui dissout plus abondamment l'acide *méta :* ou encore, en passant par les sels de plomb, le sel *ortho* étant beaucoup moins soluble que son isomère.

Suivant Limpricht, l'éthylsulfate de p-toluidine, formé par double décomposition au moyen de l'oxalate de la base et de l'éthylsulfate de calcium, donne de l'alcool et les deux acides isomères lorsqu'on chauffe à 200°, l'acide *para* dominant dans le produit.

Enfin, on peut retirer l'acide *para* des eaux mères de l'acide ortho-amido-p-crésylsulfureux; ces eaux mères renferment un troisième acide isomérique dont la nature n'est pas encore connue.

L'acide paramido-o-crésylsulfureux cristallise en grosses tables rhombiques parfaitement incolores (Malyschew), ou en rhomboèdres durs (Buff). Il est peu soluble dans l'eau froide, à peine dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il cristallise avec une molécule d'eau, qu'il perd vers 190°; il se décompose à une température plus élevée, sans entrer en fusion. 100 p. d'eau à 20° en prennent seulement 0,45.

Il réduit à la longue l'azotate d'argent ammoniacal; à chaud, il se précipite de l'argent métallique. Par réduction, il se transforme en acide o-toluène sulfoné (Ascher). Distillé avec la potasse caustique, il engendre une base huileuse, dont les sels sont incristallisables (Buff).

L'acide nitreux le transforme en un dérivé diazoïque,

$$C^{14}H^{6}Az^{2}.S^{2}O^{6},$$

en atomes,

$$CH^{5}.C^{6}H^{3}\left\langle\begin{matrix} Az=Az \\ SO^{2} \end{matrix}\right\rangle O,$$

qui cristallise en petites aiguilles jaunes, transformables par l'alcool, l'eau et les hydracides en acides o-crésylsulfureux, paroxy-o-crésylsulfureux, o-chlorocrésylsulfureux et o-bromocrésylsulfureux (Jenssen).

Traité par l'acide azotique fumant et fortement refroidi, il se dissout sans dégagement gazeux; à l'évaporation sur la chaux, le soluté fournit de grands cristaux rougeâtres, représentant un dérivé nitrodiazoïque, ayant pour formule $C^{44}H^{5}(AzO^{4})Az^{2}.S^{2}O^{6}$. Il se forme en outre des cristaux jaunes, très instables, qui représentent un dérivé dinitré (Pagel).

Il est monobasique et donne avec les bases des sels très solubles dans l'eau, qui s'altèrent à l'évaporation, en prenant une coloration rouge. A l'ébullition ces sels réduisent le nitrate d'argent ammoniacal, avec formation d'un miroir métallique; en même temps, le liquide se colore en rouge-violet.

Le *sel d'ammonium* s'obtient en lames incolores par l'évaporation lente de sa dissolution.

Le *sel de potassium*,

$$C^{14}H^{8}KAz.S^{2}O^{6},$$

cristallise de sa solution alcoolique bouillante en lamelles hexagonales; par l'évaporation lente de sa dissolution aqueuse, il se dépose sous forme de prismes transparents, brillants. Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*,

$$C^{14}H^{8}PbAz.S^{2}O^{6},$$

s'obtient en additionnant d'alcool sa dissolution aqueuse : il se forme un précipité gélatineux qui devient cristallin à la chaleur du bain-marie. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^8BaAz.S^2O^6+Aq,$$

est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il cristallise dans l'alcool faible en lamelles brillantes (Malyschew).

Acide bromo-p-toluidine-o-sulfoné

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAzS^2O^6$.
Atom. . . $C^7H^8BrAz.SO^3 = C^7H^7BrAz.SO^3H$.

$$(CH^3 : SO^2H : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 4 : ?).$$

Syn. : *Acide bromoparamido-o-crésylsulfureux*

Il se forme lorsqu'on ajoute du brome à une solution aqueuse et bouillante de l'acide précédent.

Il cristallise en longues aiguilles incolores, fines, très peu solubles dans l'eau bouillante, assez facilement solubles dans les hydracides, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Il se colore à la lumière.

Fondu avec la potasse caustique, il ne donne pas de bromo-p-toluidine.

L'acide azoteux le transforme en un dérivé diazoïque,

$$C^{14}H^5BrAz^2.S^2O^6,$$

que l'alcool bouillant transforme en acide bromo-o-crésylsulfureux (Werkwach).

Le *sel de potassium*,

$$C^{14}H^7KBrAz+H^2O^2,$$

cristallise en prismes volumineux, durs, très solubles. Il ne fournit pas de toluidine bromée avec la potasse fondante.

Le *sel de baryum*, qui contient 3 molécules d'eau,

$$C^{14}H^7BaBrAz+3H^2O^2,$$

d'après Gewer, et 7 équivalents d'après Jenssen, se dépose au sein de l'eau sous forme de grands prismes, tandis que l'alcool l'abandonne en belles aiguilles. Il perd son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique. Il est très soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool.

Le *sel de plomb* est en lamelles très solubles.

Le *sel d'argent*, qui cristallise en longues aiguilles incolores, est peu soluble dans l'eau (Jenssen).

ACIDE P-TOLUIDINE-M-SULFONÉ.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.S^2O^6 + Aq$.
Atom. . . $C^7H^9Az.SO^3 + Aq$.

($CH^3 : AzH^2 : SO^3H = 1 : 4 : 3$).

Syn. : *Acide paramido-m-crésylsulfureux.*

Cet acide a été signalé par Sell, Malyschew, Engelhardt et Latschinow, Ador et Meyer, Ascher, Pechmann. Il se produit en même temps que son isomère et l'acide disulfoné, lorsqu'on chauffe la p-toluidine, vers 180° avec le double de son poids d'acide sulfurique fumant; on arrête la réaction dès que le dégagement de gaz sulfureux devient abondant; il faut d'ailleurs éviter de trop chauffer. On verse le produit de la réaction dans le double de son poids d'eau, et on exprime la bouillie cristalline qui se dépose. Comme il est en aiguilles beaucoup plus solubles que les tables de l'acide *ortho* dans l'eau, et surtout dans l'alcool, on peut opérer la séparation de ces deux corps. Quant à l'acide disulfoné, il reste dans les eaux-mères.

L'acide paramodi-m-crésylsulfureux cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool faible en aiguilles ordinairement jaunâtres; précipité de ses sels, il est incolore. Il est plus soluble dans l'eau que son isomère, car il n'exige pas 10 p. d'eau pour se dissoudre. Il est fort peu soluble dans l'alcool très concentré, insoluble dans l'éther. Ses cristaux s'effleurissent sur l'acide sulfurique; graduellement chauffés, ils se décomposent sans entrer en fusion.

A 130°, l'eau le dédouble en acide sulfurique et en p-toluidine. A 200°, l'acide sulfurique le transforme en acides o-sulfureux et disulfureux. Fondu avec de la potasse caustique jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène ne se produise plus sensiblement, il fournit de l'acide paroxybenzoïque :

$$C^{14}H^9Az.S^2O^6 + 3KHO^2 = S^2K^2O^6 + AzH^3 + C^{14}H^5KO^6 + 2H^2.$$

Il n'est pas attaqué par le formiate de sodium en fusion.

Le brome dédouble sa solution aqueuse en dimétadibromo-p-toluidine et en tribromo-p-toluidine. Si l'on fait agir de l'air, chargé de vapeurs de brome, sur sa dissolution froide, il se forme en même temps de l'acide paramido-métacrésylsulfureux bromé.

L'acide azoteux le convertit en dérivé diazoïque; l'acide azotique fumant en dérivé nitro-diazoïque.

Il est monobasique et donne avec les bases des sels cristallisés.

Le *sel de potassium*,

$$C^{14}H^8KAz.S^2O^6 + Aq,$$

est en aiguilles ou en tables hexagonales allongées, très solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillants.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^8BaAz.S^2O^6+3Aq,$$

est sous forme de tables brillantes, peu solubles à froid, ne perdant pas d'eau sous la cloche sulfurique. Suivant Pechmann, il est en lamelles hexagonales, incolores, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de plomb*,

$$C^{14}H^8PbAz.S^2O^6+H^2O^2,$$

se présente sous forme de longues aiguilles, incolores, beaucoup moins solubles dans l'eau que celles de son isomère.

Le *sel d'argent* est en petites tables hexagonales, anhydres, fort peu solubles, se colorant en gris à la lumière.

Le *dérivé diazoïque*,

$$C^{14}H^6Az^2.S^2O^6,$$

en atomes,

$$C^7H^6 \left\langle \begin{matrix} Az : Az \\ SO^2 \end{matrix} \right\rangle O,$$

s'obtient en mettant l'acide en suspension dans de l'eau saturée de gaz nitreux, à une température de 30 à 40°. Il est en lames incolores ou rosées, qui se dissolvent sans décomposition dans l'eau à 60° et qui cristallisent de nouveau par le refroidissement. L'eau bouillante le transforme en acide p-crésolméta-sulfureux; l'acide bromhydrique en acide p-bromo-m-crésylsulfureux. L'alcool bouillant ne l'altère pas; mais si on chauffe sous pression, il y a formation d'acide m-crésylsulfureux.

Le *dérivé o-nitroazoïque*,

$$C^{14}H^5(AzO^4)Az.S^2O^6,$$

en atomes,

$$C^7H^5(AzO^2) \left\langle \begin{matrix} Az : Az \\ SO^2 \end{matrix} \right\rangle O,$$

se prépare en dissolvant l'acide dans de l'acide nitrique fumant, bien refroidi. Lorsque la dissolution est complète, on précipite par l'eau ou l'on soumet le liquide à l'évaporation. Dans le premier cas, on obtient de petites aiguilles incolores; dans le second, de longues aiguilles d'un violet foncé.

Il détone par la chaleur ou le choc. Bouilli avec de l'alcool et sous pression, il fournit de l'acide o-nitro-m-crésylsulfureux (Sell, Malyschew, Pechmann).

Acide bromo-p-toluidine-m-sulfoné.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz.S^2O^6 + Aq.$
Atom. . . $C^7H^8BrAz.SO^3 = C^7H^7BrAz.SO^3H + Aq.$

$(CH^3 : SO^3H : AzH^2 : Br = 1 : 3 : 4 : ?)$.

Syn. : *Acide bromoparamido-m-crésylsulfureux.*

On le prépare en faisant passer un courant d'air chargé de vapeurs de brome dans une dissolution froide d'acide paramido-m-crésylsulfureux. Lorsqu'une molécule de brome a été absorbée, on sépare au moyen du filtre la m-dibromo-p-toluidine et on isole l'acide bromé tenu en dissolution, en mettant à profit la faible solubilité de son sel de baryum. Le sel barytique de l'acide non altéré, étant très soluble, reste dans les eaux mères.

L'acide bromé cristallise dans l'eau ou dans l'alcool en aiguilles jaunes, très solubles dans ces menstrues, insolubles dans l'éther. Il retient de l'eau de cristallisation, qu'il ne perd qu'à 130° ; au-dessus de 200°, il se décompose sans entrer en fusion.

Il n'est pas attaqué par la lessive de potasse ; distillé avec la potasse solide, il fournit une bromo-p-toluidine liquide.

Il est monobasique et forme des sels cristallisables.

Le *sel de potassium*,

$$C^{14}H^7BrKAz.S^2O^6,$$

est en prismes volumineux, incolores, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^7BrBaAz.S^2O^6 + H^2O^2,$$

est en petites tables rhombiques, brillantes, fort peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool. Il perd son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Le *sel de plomb* cristallise en aiguilles brillantes, anhydres, très peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent* est en fines aiguilles, incolores, anhydres, à peu près insolubles dans l'eau froide, devenant grises à la lumière.

Le *dérivé diazoïque*,

$$C^{14}H^5BrAz^2.S^2O^6,$$

en atomes,

$$CH^3.C^6H^2Br \left\langle \begin{matrix} Az : Az \\ SO^2 \end{matrix} \right\rangle O,$$

qui se prépare comme son isomère, est une poudre brun rouge, formée de très petites tables rhombiques, détonant par le choc ou par la chaleur. L'eau froide le décompose à la longue ; l'alcool bouillant l'altère à peine, si ce n'est sous pression, avec formation, dans ce dernier cas, d'acide bromo-m-crésyl-sulfureux (Pechmann).

Acides dibromo-toluidine-sulfonés.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Br^2.S^2O^6$.
Atom. . . $C^7H^7Br^2.SO^3 = AzH^2.C^6HBr^2(CH^3).SO^3H$.

Deux acides isomériques répondent à cette formule :

1° L'*acide dibromo-o-toluidine-sulfoné*, qui se prépare en traitant par le brome l'acide correspondant : il se précipite de la tribromotoluidine, tandis que l'acide dibromé reste en solution (Gerver et Limpricht).

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, très solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool. Les lessives alcalines n'ont pas d'action sur lui ; distillé avec de la potasse, il donne de la tribromotoluidine fusible à 112°.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^6BaBr^2.S^2O^6+2H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles incolores.

Le *sel de plomb*,

$$C^{14}H^6PbBr^2.S^2O^6+3Aq,$$

est en prismes peu solubles.

Le *sel d'argent* se précipite en aiguilles, qui se colorent à l'ébullition.

2° L'*acide dibromo-o-toluidine-p-sulfoné* cristallise avec une molécule d'eau, qu'il ne perd pas sur l'acide sulfurique. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, qui cristallise avec 9 équivalents d'eau, est en aiguilles, solubles dans l'eau (Hayduck).

ACIDE P-TOLUIDINE-DISULFONÉ.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.(S^2O^6)^2 + H^2O^2$.
Atom. . . $AzH^2.C^6H^2(CH^3)(SO^3H)^2 + H^2O$.

$$(CH^3 : SO^3H : SO^3H : AzH^2 = 1 : 2 : 3 : 4).$$

Syn. : *Acide p-amido-crésylène-disulfureux.*

On l'obtient en chauffant vers 200°, avec de l'acide sulfurique fumant, soit la p-toluidine, soit les acides p-amido-o-crésylsulfureux, ou p-amido-m-crésylsulfureux. Additionné d'eau, le produit de la réaction fournit un magma cristallin, dont on peut extraire facilement les acides monosulfonés non attaqués. L'acide disulfoné, beaucoup plus soluble, s'obtient en évaporant les eaux mères.

Il se dépose en mamelons très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^7Ba^2Az(S^2O^6)^2 + 3H^2O^2,$$

est précipité par l'alcool, de sa solution aqueuse concentrée, en lamelles brillantes qui ne perdent pas leur eau de cristallisation sur l'acide sulfurique.

Le *sel de plomb*, dans les mêmes conditions, se précipite en mamelons, encore plus solubles que le sel précédent (Pechmann).

Paratoluides.

Les *paratoluides* ou *p-crésylalcalamides* résultent de l'union de la p-toluidine et des acides, avec élimination des éléments de l'eau. L'un d'eux, l'*acétoparatoluide*, offre un grand intérêt pour la préparation de certains produits de substitution de la paratoluidine.

ACÉTOPARATOLUIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzO^2 = C^4H^2O^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^9H^{11}AzO = C^2H^3O.(AzH(C^7H^7)$.

Syn. : *Acéto-p-toluidine*, — *Paracrésylacétamide*.

Ce corps a été signalé pour la première fois par Riche et Bérard dans les derniers produits qui passent à la distillation lorsqu'on fabrique l'aniline au moyen de l'acide acétique et du fer, d'après le procédé Béchamp. Cette découverte fut confirmée l'année suivante par Stadeler et Arndt, qui trouvèrent, en outre, dans ces produits de l'acétanilide.

Pour le préparer, on fait bouillir pendant quelques heures un mélange équimoléculaire de p-toluidine et d'acide acétique cristallisable. En distillant ensuite ce qui passe au-dessus de 290°, on obtient un corps dont on achève la purification par des cristallisations dans l'eau bouillante [1].

Un élégant procédé de préparation a été donné par Kelbe : on chauffe, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, un mélange d'acétamide et de *p*-toluidine :

$$C^4H^2O^2(AzH^3) + C^{14}H^9Az = AzH^3 + C^4H^2O^2(C^{14}H^9Az).$$

1. Riche et Bérard. *Comptes rendus*, t. LVII, 54. — Stadeler et Arndt. *Jahresb. für Chem.* 1864, 425.

L'acétoparatoluide cristallise en longues aiguilles incolores, qui se subliment à la manière de l'acide benzoïque. Il fond à 147° (Hübner, Wallach), et bout à 307° (Beilstein et Kuhlberg). A 6°,5, il exige 1786 parties d'eau pour se dissoudre (S. et A.) et seulement 1129 parties à 22° (B. et K.). Il est facilement soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther, encore mieux dans l'alcool; les acides concentrés le dissolvent abondamment, mais le soluté est presque complètement précipité par une affusion d'eau; la solution sulfurique se colore en vert par l'addition d'un peu de dichromate de potassium.

En solution aqueuse, même à l'ébullition, il n'est que lentement attaqué par les alcalis et par les acides étendus; mais la potasse alcoolique met aisément la paratoluidine en liberté.

Oxydé par le permanganate de potassium, jusqu'à ce que la couleur rouge du réactif ne disparaisse plus immédiatement, une solution bouillante d'acéto-paratoluide se transforme en acide acéto-paramidobenzoïque (Hofmann) :

$$C^4H^2O^2(C^{14}H^9Az) + 3O^2 = H^2O^2 + C^4H^2O^2(C^{14}H^7AzO^4).$$

Avec le chlore, le brome, l'acide nitrique, on obtient des produits de substitution.

Le perchlorure de phosphore enlève l'oxygène, qui est remplacé par une quantité équivalente de chlore :

$$C^{18}H^{11}AzO^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{18}H^{11}AzCl^2.$$

Corps très instable, qui perd facilement une molécule d'acide chlorhydrique pour fournir le composé $C^{18}H^{10}AzCl$.

Ce composé chloré, à son tour, donne par la chaleur un chlorhydrate peu soluble dans l'eau :

$$2C^{18}H^{10}AzCl = C^{36}H^{19}ClAz^2.HCl.$$

La base libre est sous forme d'une huile incolore, qui ne tarde pas à se solidifier et qui cristallise dans l'alcool ces cristaux fusibles à 71-72° (Wallach et Fassbender).

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz nitreux dans une solution refroidie d'acéto-paratoluide, dissous dans l'acide acétique, jusqu'à coloration verte, on précipite par l'eau un corps qui présente la composition d'un dérivé nitrosé, $C^{18}H^{10}(AzO^2)O^2$.

Ce dérivé, qui est peu stable, fond à 80° en se décomposant. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, beaucoup moins dans l'éther de pétrole; ce dernier véhicule l'abandonne en aiguilles groupées en faisceaux. L'eau bouillante le décompose et les agents réducteurs ne reproduisent que le générateur (O. Fischer).

Acéto-m-bromoparatoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}BrAzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{10}BrAzO = C^2H^3O.Az(C^7H^6Br)H$.

$(CH^3 : Br : (AzHC^2H^3O) = 1 : 3 : 4)$.

On l'obtient par l'action directe du brome sur l'acéto-paratoluide; on délaye ce dernier dans l'eau, on ajoute par petites portions et en agitant la quantité calculée de brome, soit une molécule; la masse se colore en rouge et on purifie le produit de la réaction par cristallisation dans l'alcool bouillant. On peut aussi dissoudre l'acéto-paratoluide dans l'acide acétique glacial, faire agir le brome sur le soluté, qu'on précipite ensuite par l'eau. On fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 117°,5, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Il est saponifiable à chaud par la potasse alcoolique (Wroblewsky).

Acéto-m-chloroparatoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}ClAzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{10}ClAzO = C^2H^3O.Az(C^7H^6Cl)H$.

Dérivé obtenu par Wroblewsky en dirigeant un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'acéto-paratoluide, en arrêtant l'opération lorsque le liquide a absorbé une molécule de gaz pour une molécule d'acétotoluide. On purifie le produit par cristallisations dans l'eau.

Il cristallise en lamelles incolores, fusibles à 99°, peu solubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool, dédoublables en m-chloro-paratoluidine et en acide acétique par la potasse alcoolique.

Le *chloracéto-paratoluide* ou *para-crésylchloracétamide* est un corps isomérique avec le précédent, qu'on obtient en ajoutant peu à peu de la paratoluidine dans du chlorure d'acétyle refroidi. Il est en aiguilles prismatiques, fusibles à 162°, insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans les acides sulfurique et acétique; l'ammoniaque le transforme en *hydroxacéto-paratoluide*, $C^{18}H^{11}AzO^4$, dérivé hydroxylé isomérique avec le p-crésylglycocolle (Tomasi).

Acéto-m-nitroparatoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}(AzO^4)AzO^2$.
Atom. . . $C^8H^{10}(AzO^2)AzO = C^2H^3O.Az(C^7H^6.AzO^2)H$.

Deux corps isomériques répondent à cette formule :

1° L'*o-nitro-p-acétotoluide*, qui a été obtenu par Cunerth en prenant pour

point de départ la nitrotoluidine fusible à 94°,5. Il est en prismes incolores, fusibles à 156-160°. Traité par la méthode de Griess, il fournit un nitrotoluène qui conduit à l'o-toluidine.

2° Le *m-nitro-p-acétotoluide* qu'on prépare en introduisant, par petites portions, l'acétotoluide dans de l'acide nitrique, bien refroidi d'une densité de 1,475. Lorsque la réaction est terminée on verse le liquide dans de la neige et la masse solide est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante.

Il cristallise en belles aiguilles d'un jaune citron, fusibles à 92°; il est peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther. Saponifié à chaud par la potasse alcoolique, il engendre la m-nitro-paratoluidine (Beilstein et Kuhlberg).

Acéto-dinitrotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{9}(AzO^{4})^{2}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{9}(AzO^{2})^{2}AzO = C^{2}H^{3}O.Az[C^{7}H^{5}(AzO^{2})^{2}]H$.

Lorsqu'on ajoute 1 partie d'acétotoluide dans 4 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,50 et fortement refroidi, la réaction est très vive; lorsqu'elle est terminée, on verse le liquide sur de la neige, on lave à l'eau la masse concrète et on la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Elle est en longues aiguilles fusibles à 190°,5 (B. et K.), à 196° (Friederici), assez solubles dans l'alcool bouillant. La potasse alcoolique la saponifie aisément, avec formation de dinitroparatoluidine (B. et K.).

Acéto-métabromo-m-nitroparatoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{9}Br(AzO^{4})AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{9}Br(AzO^{2})AzO = CH^{3}O.Az(C^{7}H^{5}Br.AzO^{2})H$.

Dérivé obtenu par Wroblewsky en traitant l'acéto-m-bromoparatoluide par l'acide nitrique fumant; on précipite la solution par l'eau glacée et on fait cristalliser le dépôt dans l'alcool ou dans l'acide acétique faible.

Aiguilles fines, incolores, fusibles à 210°,5, que la soude transforme à l'ébullition en *m-bromo-métanitro-p-toluidine.*

Méthylacétotoluide

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{13}AzO^{2} = C^{2}H^{2}(C^{18}H^{11}AzO^{2})$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}AzO = C^{2}H^{3}O.Az(C^{7}H^{7})CH^{3}$.

Corps préparé par Thomsen en prenant pour point de départ la méthyl-p-toluidine.

Il est insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il

cristallise dans un mélange de ces deux dissolvants en grandes lames, qui fondent à 83° et qui passent à la distillation à 283°.

Acétoditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{17}AzO^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{17}AzO = C^2H^3O.Az(C^7H^7)^2$.

Par l'action des chlorures d'acétyle et de benzoyle, la ditolylamine engendre de l'acétoditolylamine ou acétyl-dicrésylamine et du benzoylditolylamine ou benzoyl-dicrésylamine, corps cristallisables en prismes et fusibles, le premier à 85°, le second à 125°.

Dichloracéto-p-toluide.

Formules { Équiv. . . $C^4Cl^2O^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^6H^4(CH^3).AzH(C^2HCl^2O)$.

Se prépare en traitant l'hydrate de chloral par le chlorhydrate de p-toluidine et le cyanure de potassium :

$$C^4HCl^3O^2 + C^2AzK + C^{14}H^9Az = KCl + C^2AzH + C^4Cl^2O^2(C^{14}H^9Az).$$

Il cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 153°.

En remplaçant le chloral par le chlorure $C^4Cl^3O^2.Cl$, on obtient le *trichloracéto-p-toluide*, composé qui cristallise en prismes fusibles à 102° (Judson, Cech).

M-nitro-p-trichloracétotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7Cl^3(AzO^4)AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^7Cl^3Az^2O^3 = C^2Cl^3O.Az(C^7H^6.AzO^2)H$.

La m-nitroparatoluidine et le chlorure de trichloracétyle réagissent à froid l'un sur l'autre. On chauffe les deux corps au bain-marie, en tubes scellés, et on verse le contenu des tubes dans une solution très étendue de soude caustique. Il se dépose une masse jaune, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Il cristallise en lamelles ou en prismes aplatis, d'une couleur jaune clair, fusibles à 54-55°.

Dissous dans l'alcool, il est aisément réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique ; le métal étant précipité par l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution rouge qui dépose par concentration des aiguilles très solubles dans l'eau, constituant un chlorhydrate de crésylène-diamine, $C^{14}H^{10}Az^2.2HCl$ (Friederici).

Le *m-dinitro-p-trichloracétotoluide*, en atomes,

$$C^2H^3Cl^3O.Az[C^7H^5(AzO^2)^2H],$$

cristallise en prismes fusibles à 141-142° (F.).

Thiacétotoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzS^2$.
Atom. . . $C^9H^{11}AzS = CH^3.CS.AzH(C^7H^7)$.

Le *thiacétotoluide* ou *acéthiotoluide* s'obtient en traitant par le sulfure de carbone l'éthényl-crésylamidine, ou encore l'éthényl-dicrésylamidine par l'hydrogène sulfuré.

Il cristallise dans l'alcool faible en petits prismes jaunes, fusibles à 128° (Bernthsen et Trompetter), à 130-132° (Wallach). Il possède une saveur amère très prononcée.

Dérivés alcooliques de la paratoluidine.

OXÉTHÈNE-TOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}AzO^2 = C^4H^4O^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^9H^{13}AzO = (CH^3.CH^2O)AzH(C^7H^7)$.

Syn. : *Éthoxyltoluidine.*

L'oxyde d'éthylène et la p-toluidine se combinent lentement à froid, en quelques heures, à 100° (Demole). A la distillation, il passe d'abord de l'eau, puis le thermomètre monte rapidement à 270-290°, ensuite à 340°; ce qui passe à cette dernière température cristallise dans le récipient.

La portion qui passe de 286 à 288° cristallise en faisceaux compacts, blancs, soyeux, fusibles à 37°, colorables à la lumière :

$$C^4H^4O^2 + C^{14}H^9Az = C^4H^4O^2(C^{14}H^9Az).$$

L'oxéthène-toluidine est une base très énergique, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Lorsqu'on la distille, il passe, vers 360°, un liquide jaune, cristallisable, formé d'un mélange de deux composés. Le premier, qui fond à 155-160°, se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique et donne par le refroidissement des aiguilles incolores ou brunâtres.

Le second, qui fond à 188-189°, se dépose dans la benzine en cristaux irréguliers, nacrés, ayant pour composition $C^{18}H^{11}Az$:

$$C^{18}H^{13}AzO^2 = H^2O^2 + C^{18}H^{11}Az.$$

Ce corps, qui est identique avec celui qui donne l'oxalate d'oxéthène-toluidine, n'est autre chose que la *vinyltoluidine* de Wurtz. Il se combine à 100° avec l'iodure de méthyle pour former un iodure saturé, indécomposable par la potasse, le *métyldiéthylène-ditolyldiammonium*, ayant pour formule atomique

$$\left.\begin{matrix}(C^7H^7)^2\\(C^2H^4)^2\end{matrix}\right\} Az^2.CH^3I.$$

Sa solution alcoolique l'abandonne en beaux cristaux rouges.

Le *sulfate acide d'oxéthène-toluidine*,

$$C^{18}H^{13}AzO^2.S^2H^2O^8,$$

est en prismes incolores, fondant à 110-111°, très solubles dans l'eau, un peu moins dans l'alcool.

L'*oxalate neutre*,

$$(C^{18}H^{13}AzO)^2.C^4H^2O^8,$$

est en petits cristaux prismatiques, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool. Il fond à 121-122°, mais en se décomposant peu à peu : il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'eau, et, à la distillation, il passe de la *vinyltoluidine*.

Méthyloxéthène-toluidine.

$$\text{Formules} \left\{\begin{matrix}\text{Équiv. . .} & C^{20}H^{15}AzO^2.\\ \text{Atom. . .} & C^{10}H^{15}AzO = (C^2H^5O)Az.C^7H^7.CH^3.\end{matrix}\right.$$

Lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle sur l'oxéthène-toluidine, il y a élévation de température, et le produit cristallise par le refroidissement. Distillé avec la potasse, le produit de la réaction laisse passer une base incristallisable, d'une odeur agréable, bouillant à 290-300°. C'est la méthyloxéthène-toluidine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{15}AzO^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en faisceaux d'un rouge brun. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que celui de l'oxéthène-toluidine.

La métyloxéthène-toluidine, à 100°, s'unit avec une nouvelle molécule d'io-

dure de méthyle. Il en résulte un iodure incristallisable, indécomposable par la potasse, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sous l'influence de l'oxyde d'argent, il fournit une base énergique, qui attire l'acide carbonique de l'air.

Le *chloroplatinate de diméthyloxéthylène-ammonium*,

$$C^{22}H^{17}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

est soluble dans l'eau et se dépose dans l'alcool bouillant en cristaux mamelonnés d'un rouge rubis.

Le *chloraurate* est en magnifiques cristaux jaunes, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

Dioxéthène-toluidine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{lll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{22}H^{17}AzO^{4} = \left.\begin{array}{l}C^{4}H^{4}O^{2}\\C^{4}H^{4}O^{2}\end{array}\right\} C^{14}H^{9}Az.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{11}H^{17}AzO^{2} = (CH^{3}.CH^{2}.O)^{2}Az.C^{7}H^{7}.\end{array}\right.$$

Liquide visqueux, incolore, se colorant lentement à l'air, peu soluble dans l'alcool, donnant avec les acides des sels assez solubles, passant vers 34°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{17}AzO^{4}.HCl.PtCl^{2}$$

cristallise dans l'alcool en écailles brunes, brillantes, très solubles dans l'alcool, fusibles à 148° (Demole).

Oxypropyltoluidine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{6}H^{6}O^{2}(C^{14}H^{9}Az).\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{7}H^{7}.AzH(C^{3}H^{6}.OH).\end{array}\right.$$

Lorsqu'on fait un mélange équimoléculaire d'oxyde de propylène et de p-toluidine, il y a dissolution avec absorption notable de chaleur ; on achève la réaction en chauffant au bain-marie pendant quatre heures environ. En soumettant le liquide épais à la distillation, il ne passe que des traces de p-toluidine, le thermomètre monte rapidement à 285-288° et on recueille un produit solidifiable, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine.

L'*oxypropyl-p-toluidine* est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans la benzine ; elle fond à 74° et bout vers 290° en se décomposant partiellement.

L'*oxalate acide* est soluble dans l'eau, ce qui le distingue de l'oxalate acide de p-toluidine (Morley).

L'oxypropyl-p-toluidine s'unit à l'iodure de méthyle pour former l'iodure d'une tolylamine quaternaire, l'*iodure de dimétyloxypropyl-p-tolylammonium*, dont l'hydrate se scinde par la distillation sèche en triméthylamine et en propylène-glycol (Morley).

Dérivés diazoïques de la paratoluidine.

L'acide azoteux transforme la paratoluidine, ainsi que ses produits de substitution, en dérivés diazoïques, entièrement comparables à ceux de l'aniline. Sauf quelques anomalies présentées par le sulfate et le perbromure de m-bromo-diazoparatoluol, et le sulfate de m-chloro-diazoparatoluol, tous les autres dérivés jouissent des propriétés générales des composés diazoïques. Leur mode de préparation et leurs propriétés étant analogues à ceux du diazobenzol, on ne fera que les signaler brièvement ici. D'ailleurs, la plupart de ces corps ont été peu étudiés ; car, dans la généralité des cas, ils servent d'intermédiaire entre les produits de substitution de la paratoluidine et le générateur commun de tous ces corps, le toluène.

Diazoparatoluol.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6Az^2.H^2O^2$.
Atom. . . $C^7H^6Az^2.H^2O = CH^3.C^6H^4.Az^2.OH$.

On ne connaît que les sels de ce dérivé.

Le *perbromure*,

$$C^{14}H^7BrAz^2.Br^2,$$

en atomes,

$$C^7H^7Az^2Br^3 = (C^7H^7Az^2.Br)Br^2,$$

Masse cristalline obtenue par Griess en 1866.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^6Az^2.HCl.PtCl^2,$$

en atomes,

$$(C^7H^7Az^2Cl^2)^2.PtCl^4,$$

est un sel qui cristallise en prismes jaunes.

Le *sulfate acide*,

$$C^{14}H^6Az^2.S^2H^2O^8,$$

en atomes,

$$C^7H^7Az^2.SO^4H,$$

est en aiguilles incolores ou en prismes assez volumineux

L'*azotate*,

$$C^{14}H^6Az^2.AzO^6H,$$

en atomes,

$$C^7H^7Az^2.AzO^3 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ (Az : Az.AzO^3) \end{cases}$$

$$(CH^3 : [Az : Az.AzO^3]) = 1 : 4).$$

Aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Lorsqu'on traite ce sel par le sulfite neutre de potassium, on obtient un sel jaune, probablement $C^{14}H^6Az^2.SHKO^6$, que la poudre de zinc et l'acide acétique réduisent facilement pour donner le composé $C^{14}H^7Az^2H^2.S^2O^6K$; à son tour ce dernier corps, qui cristallise en lamelles incolores, est transformé par le chlorure de benzoyle en dibenzoyl-p-crésylhydrazine, fusible à 188° :

$$C^{14}H^6Az^2(C^{14}H^6O^2)^2.$$ (1).

Diazo-amidoparatoluol.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az^3$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az^3 = CH^3.C^6H^4.Az : Az.AzH(C^6H^4.CH^3)$.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz azoteux dans de la p-toluidine, additionnée de son volume d'alcool et de 2 ou 3 volumes d'éther, jusqu'à ce qu'une portion du liquide laisse à l'évaporation des aiguilles jaunes, on obtient par une concentration lente des cristaux qu'on lave à l'alcool froid et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther. C'est le *diazo-amido-p-toluol* (Griess).

On obtient le même corps en traitant par le courant gazeux la p-toluidine maintenue en fusion sur une solution concentrée de sel marin. Le produit, qui se prend en masse cristalline, est lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool (Hofmann et Geyger).

Il est en aiguilles brillantes, jaunes, ou en prismes plus volumineux d'un

1. Fischer. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. VIII, 592.

jaune rouge. Bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble, avec dégagement d'azote, en crésylol et p-toluidine :

$$C^{28}H^{15}Az^{3}+H^{2}O^{2}=C^{14}H^{8}O^{2}+C^{14}H^{9}Az+Az^{2}.$$

Il fournit des matières colorantes par l'action des monamines, mais les produits sont très complexes. Le chlorhydrate d'aniline, qui devrait fournir de la rosaniline, n'en donne cependant pas trace. D'ailleurs, par leur action mutuelle, la p-toluidine et l'acide azoteux ne donnent pas naissance à l'azoditolyldiamine, contrairement aux prévisions théoriques.

Enfin, le diazo-amidoparatoluol lui-même ne paraît pas susceptible d'éprouver une transformation moléculaire analogue celle qui change le diazo-amidobenzol en amido-azobenzol.

Diazobenzol-amidoparatoluol.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az^{3}=C^{6}H^{5}.Az:Az.AzH(C^{6}H^{4}.CH^{3})$.

Corps analogue au précédent, qui prend naissance lorsqu'on mélange une solution alcoolique de p-toluidine (2 molécules) avec une solution aqueuse de nitrate de diazobenzol (1 molécule).

Il cristallise en lamelles jaunes, brillantes (Griess).

Diazoparatoluol-amidobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az^{3}=CH^{3}.C^{6}H^{4}.Az:Az.AzH(C^{6}H^{5})$.

Obtenu par Griess en faisant réagir l'aniline sur le nitrate de diazoparatoluol. Il cristallise en aiguilles jaunes.

D'après son mode de préparation, il devrait être isomérique avec le composé précédent; mais Griess a reconnu que ces deux corps possèdent les mêmes propriétés et se dédoublent de la même manière sous l'influence des réactifs; ils fournissent, en même temps que des dérivés du diazobenzol, du diazoparatoluol, de l'aniline et de la paratoluidine. Les formules atomiques, admises par Kékulé, ne rendent pas compte de l'identité de ces deux produits.

CHAPITRE VI

AMINES DÉRIVÉES DE LA PARATOLUIDINE

(DÉRIVÉS ALKYLÉS)

On décrira ici les monamines secondaires et tertiaires, les ammoniums quaternaires, les diamines, triamines et tétramines qui dérivent de la paratoluidine. Ces corps sont analogues aux amines qui dérivent de l'aniline.

I

Monamines secondaires et tertiaires dérivées de la paratoluidine.

(*Paracrésylamines secondaires et tertiaires.*)

MÉTHYLTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az = (C^2H^2)(C^{14}H^6)AzH^3$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az = CH^3.C^6H^4.AzH(CH^3)$.

Elle a été obtenue par Thomsen en faisant passer un courant gazeux de chlorure de méthyle sec, jusqu'à refus, dans 350 grammes de paratoluidine contenue dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant traversé par un courant de vapeur d'eau, afin d'empêcher la solidification de la p-toluidine entraînée. Le produit de la réaction, épuisé par l'éther, laisse environ 181 grammes de chlorhydrate de p-toluidine. Le soluté éthéré, traité par l'acide sulfurique étendu, fournit encore 126 grammes de sulfate de toluidine de telle sorte que 128gr,7 seulement de base ont été transformés en dérivé méthylé. A l'évaporation, l'éther laisse un résidu huileux, qu'on transforme par l'acide acétique en méthylacétotoluide, corps qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique concentré.

Suivant Hofmann et Martins, l'iodure de méthyle réagit vivement sur la

p-toluidine et fournit de l'iodhydrate de méthyl-p-toluidine, dont on peut séparer la base méthylée par la soude. Ainsi obtenu, le produit contient une petite quantité de diméthylparatoluidine.

La méthylparatoluidine a été préparée par Nötling, Monnet et Reverdin en suivant la même méthode que pour la préparation de la méthylaniline et la méthyl-o-toluidine, c'est-à-dire en chauffant vers 200°, pendant 12 heures, un mélange de paratoluidine, d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique.

Enfin, on l'obtient pure en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la nitrosométhyltoluidine.

Elle est sous forme d'un liquide bouillant à 207-208°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl,$$

chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, se dédouble en chlorure de méthyle et chlorhydrate de paratoluidine (Lauth),

$$C^{16}H^{11}Az.HCl + HCl = C^2H^2(HCl) + C^{14}H^9Az.HCl.$$

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.PtCl^2$$

Nitrosométhyl-p-toluidine.

Formules { Equiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^2)Az.$
Atom. . . $C^8H^{10}(AzO)Az = CH^3.C^6H^4.Az(CH^3)(AzO).$

Ce dérivé nitrosé a été préparé par Thomsen en traitant par le nitrite de potassium une solution chlorhydrique de méthyltoluidine, fortement refroidie.

Elle cristallise dans l'alcool éthéré en gros prismes, fusibles à 54°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Dinitrométhyl-p-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^9(AzO^4)^2Az.$
Atom. . . $C^8H^9(AzO^2)^2Az = CH^3.C^6H^2(AzO^2)^2.AzH(CH^3).$

On dissout 1 partie de méthyltoluidine dans 15 parties d'acide cristallisable et on ajoute au soluté de l'acide azotique fumant; on précipite par l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'alcool étendu.

Elle cristallise en aiguilles rouge clair, fusibles à 129°.

DIMÉTHYL-P-TOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az = (C^2H^2)^2(C^{14}H^6)AzH^3$.
Atom. . . $C^9H^{13}Az = C^6H^4(CH^3).Az(CH^3)^2$.

Hofmann a obtenu le premier cette base, en 1871, par la distillation sèche de l'hydrate de triméthylparatolylammonium. Thomsen a pris pour point de départ la p-toluidine et l'iodure ou le chlorure de méthyle.

Nötling, Reverdin et Monnet l'ont préparée comme la diméthyl-o-toluidine; mais il est préférable de pousser la méthylation jusqu'à la formation du chlorure de triméthycrésylammonium ou de traiter la diméthyltoluidine brute, en vase clos, par le chlorure de méthyle, puis de soumettre à la distillation sèche le produit de la réaction. Si l'on ne prend pas cette précaution, on obtient une diméthyltoluidine mélangée d'une petite quantité du monodérivé, comme on peut le constater par la formation d'un peu de nitrosamine. Enfin, on obtient encore le dérivé diméthylé en chauffant vers 150° l'iodhydrate ou le bromhydrate de p-toluidine avec l'alcool méthylique.

Liquide bouillant à 208°, ayant pour densité 0,938 (Hofmann), inattaquable par l'acide nitreux, même en solution alcoolique.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{18}H^{13}Az.HCl.PtCl^2.$$

Le *ferrocyanure de diméthyl-p-toluidine* est sous forme d'une poudre blanche, ténue, contenant une molécule d'eau (Wurster et Roser).

Le *ferricyanure* est en cristaux jaunes, qui retiennent cinq molécules d'eau (Wurster et Roser). Il est plus soluble que le sel précédent.

Suivant Hofmann, lorsqu'on chauffe à 220-230° l'iodure de triméthylphénylammonium, pendant 24 heures environ, on obtient un mélange de plusieurs bases secondaires et tertiaires à l'état d'iodhydrates, bases qu'on met en liberté en distillant le mélange avec de la soude. Après un grand nombre de distillations fractionnées, on finit par isoler un liquide qui est une diméthyltoluidine bouillant à 186°, ayant pour densité 0,9324.

Cette base, qui est probablement la diméthyl-o-toluidine, donne, avec les acides, des sels qui cristallisent facilement. Le *chloroplatinate*, qui a pour formule

$$C^{18}H^{13}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en cristaux d'un jaune paille.

A 100°, elle fixe une molécule d'iodure de méthyle pour former un iodure de triméthylcrésylammonium,

$$(C^2H^2)^3(C^{14}H^4)AzH^4I,$$

qui cristallise en magnifiques aiguilles incolores, fusibles à 210°.

Les parties qui passent entre 195° et 220° contiennent à la fin une autre diméthyltoluidine, de la diméthylxylidine et de la méthylxylidine, dont la séparation par distillation fractionnée est impossible. En chauffant ce mélange à 100° avec de l'iodure de méthyle, on obtient une masse cristalline qu'on traite par l'eau pour séparer une faible quantité d'une huile légère, qui est de la diméthylxylidine. Le liquide aqueux contient surtout de l'iodure de triméthylcrésylammonium, avec une faible proportion d'iodhydrate de diméthylxylidine.

Pour séparer ces deux bases, on ajoute un grand excès de soude, qui ne décompose que le dernier sel dont la base libre est alors entraînée par un courant de vapeur d'eau. L'iodure triméthylé, qui reste à la surface du soluté alcalin, est purifié par cristallisation dans l'eau, et décomposé par l'oxyde d'argent humide. Il reste dans la liqueur de l'hydrate de triméthylcrésylammonium, qui fournit à la distillation sèche une diméthyltoluidine fusible à 205°, sans doute la m-diméthyltoluidine.

Il résulte de ce qui précède que l'iodure de triméthylphénylamine, soumis à l'action de la chaleur, fournit probablement les trois diméthyltoluidines, notamment les deux dérivés *ortho* et *méta* (Hofmann).

L'*iodure de triméthyl-p-toluidine* $C^{20}H^{16}AzI$, en atomes

$$C^{10}H^{16}AzI = C^7H^7.Az(CH^3)^3I,$$

prend naissance lorsqu'on épuise l'action de l'iodure de méthyle sur la paratoluidine (Thomsen). Traité par l'oxyde d'argent, il fournit la base correspondante, $C^{20}H^{16}AzO.HO$, hydrate d'ammonium qui fournit à la distillation la diméthyl-p-toluidine.

ÉTHYLTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az = (C^4H^4)(C^{14}H^8)AzH^3$.
{ Atom. . . $C^9H^{13}Az = CH^3.C^6H^4.AzH(C^2H^5)$.

Chauffée pendant plusieurs jours avec l'iodure d'éthyle en excès, la paratoluidine se transforme en iodhydrate d'éthylparatoluidine. Lorsque la réaction est terminée, on enlève l'excès d'iodure par distillation et on décompose le résidu huileux par une solution concentrée de potasse caustique.

La base libre est sous forme d'une huile incolore, bouillant à 219°, exhalant une odeur caractéristique; sa densité est 0,9391 à la température de 15°,5.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{13}Az.HCl.PtCl^2,$$

isomérique avec celui de diméthyltoluidine, est un sel jaune pâle, cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther. Il est très altérable (Morley et Abel).

Diéthyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{17}Az = (C^4H^4)^2.(C^{14}H^6)AzH^3$.
Atom. . . $C^{11}H^{17}Az = CH^3.C^6H^4.Az(C^2H^5)^2$.

Obtenue par Morley et Abel en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éthyltoluidine.

Liquide bouillant à 227-228° (Reinhardt et Stadel), à 229° (Morley et Abel), ayant pour densité 0,9242 à 15°,5.

L'*iodhydrate* a pour formule $C^{22}H^{17}Az.HI$, et le *chloroplatinate*, $C^{22}H^{17}Az.HCl.PtCl^2$.

Elle se combine intégralement avec l'iodure d'éthyle pour former l'*iodure de triéthylparatoluylammonium* ou de *triéthylparacrésylammonium*, qui a pour formule

$$C^{26}H^{22}AzI = (C^4H^4)^3(C^{14}H^6).AzH^4I.$$

Cet iodure s'obtient en cristaux incolores, lorsqu'on maintient en vase clos à 100°, pendant plusieurs jours, un mélange des deux composants.

L'hydrate correspondant est très soluble dans l'eau et doué de propriétés basiques énergiques. Il se comporte comme la potasse avec les solutions métalliques.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{22}AzCl.PtCl^2,$$

est un précipité cristallin, très peu soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de belles aiguilles (Morley et Abel).

PHÉNYLPARATOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az = (C^{14}H^6)(C^{12}H^4)AzH^3$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az = C^7H^7.AzH(C^6H^5)$.

Syn. : *Paracrésylaniline, — Crésylphénylamine, — Toluylphénylamine, — Phényltolylamine.*

Cette base, qui est isomère avec la benzylphénylamine, a été préparée pour la première fois par Hofmann en soumettant à la distillation sèche le *bleu de toluidine* ou *tricrésylrosaniline.* On l'a obtenue ensuite par l'action d'une haute température sur un mélange de paratoluidine et de chlorhydrate d'aniline, suivant le procédé général de Girard et de Laire. Elle ne prend pas naissance avec le toluène chloré et l'aniline, ces deux corps ne réagissant pas l'un sur l'autre (Aulich). Mais elle se forme lorsqu'on chauffe à une température élevée la

p-toluidine avec du phénol, en présence du chlorure de zinc (Merz et Weith).

En remplaçant le phénol par les deux naphtols, et le chlorure de zinc par le chlorure de calcium, on obtient la paratolyl-α-naphtylamine et la paratolyl-β-naphtylamine. Cette dernière base cristallise en lamelles fusibles à 102-103° et distille sans décomposition à une température élevée (Merz et Weith).

La phényltoluidine cristallise dans l'alcool en lamelles ou en écailles incolores, grasses au toucher, moins solubles dans l'alcool que la diphénylamine. Elle fond à 87° et bout à 334°,5 (Hofmann).

Avec l'acide nitrique, elle fournit une coloration bleue, analogue à celle qu'on obtient avec la diphénylamine.

Fondue avec le sublimé, elle se convertit en une masse noire, qui se dissout en bleu-violet dans l'alcool; par l'action prolongée de la chaleur, la teinte passe au rouge-violet. Cette matière colorante constitue probablement la *crésyldiphénylrosaniline*,

$$C^{20}H^{16}(C^{14}H^{6})(C^{12}H^{4})^{2}AzH^{3}.$$

Traitée par le chlorure de benzoyle, la phényltoluidine engendre un dérivé benzoylé cristallisable,

$$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{26}H^{13}Az),$$

en atomes

$$C^{7}H^{7}.Az(C^{2}H^{5}O)(C^{6}H^{5}),$$

que l'acide nitrique concentré transforme en aiguilles constituant un dérivé dinitré.

Dinitrophényltoluidine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \dots\ C^{26}H^{11}(AzO^{4})^{2}Az.\\ \text{Atom.}\ \dots\ C^{13}H^{11}Az^{3}O^{4}=C^{7}H^{7}.AzH.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}.\end{cases}$$

Obtenue par Engelhardt et Latschinow en traitant la p-toluidine par le chloro-m-dinitrobenzol (Cl : AzO² : AzO² = 1 : 2 : 4).

Elle cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 157°. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Elle ne se combine pas aux acides.

Chloronitrophényltoluidine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \dots\ C^{26}H^{11}Cl(AzO^{4})Az.\\ \text{Atom.}\ \dots\ C^{13}H^{11}ClAz^{2}O^{2}=C^{7}H^{7}.AzH.C^{6}H^{3}Cl(AzO^{2}).\end{cases}$$

Lorsqu'on fait réagir la chloro-o-dinitrobenzine (Cl : AzO² : AzO² = 1 : 3 : 4) sur la paratoluidine, en présence de l'alcool, il se fait au bout de 24 heures un dépôt cristallin, constitué par un mélange d'aiguilles rouges et jaunes; les premières représentent la chloronitrophényltoluidine, les secondes, du diazo-amidotoluol; en chauffant le tout avec de l'acide acétique glacial, ce dernier

se transforme en crésylol et en toluidine, qu'on sépare facilement du dérivé nitrochloré, moins soluble dans l'acide acétique.

Recristallisée dans l'alcool, la chloronitrophényltoluidine est en aiguilles rouges, fusibles à 124°, solubles à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable (Laubenheimer).

DITOLYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az = (C^{14}H^{6})^{2}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az = (C^{7}H^{7})^{2}.AzH$.

Syn. : *Paracrésylparatoluidine, — Diparacrésylamine.*

Pour la préparer, on chauffe en vase clos, pendant 10 heures, vers 280°, la paratoluidine avec le chlorhydrate de paratoluidine; à l'ouverture des tubes, il se dégage de l'ammoniaque. On reprend le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique concentré et on précipite le soluté par l'eau. Après plusieurs lavages à l'eau chaude, pour éliminer le chlorure d'ammonium et l'excès de toluidine à l'état de chlorhydrate, la base reste à l'état insoluble, son chlorhydrate n'étant pas stable en présence de l'eau. On l'exprime et on la purifie par cristallisation.

Elle cristallise en longues aiguilles fusibles à 79° (Gerber), à 82° (Girard) et bout vers 325°. Elle se colore en jaune-paille avec l'acide nitrique.

C'est une base faible, qui donne avec les acides concentrés des sels que l'eau dédouble facilement.

Avec le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoyle, on obtient l'*acétyldiparacrésylamine* ou la *benzoyldiparacrésylamine;* le premier de ces dérivés fond à 85°, le second à 125°.

Tétrabromoditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{11}Br^{4}Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{11}Br^{4}Az = (C^{7}H^{5}Br^{2})^{2}AzH$.

Préparée par Lehn en traitant par le brome une solution alcoolique de nitrosoditolylamine.

Petites aiguilles fusibles à 162°, peu solubles dans la benzine, à peine solubles à froid dans l'alcool.

Nitrosoditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}(AzO^{2})Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}(AzO)Az = (C^{7}H^{7})^{2}.Az(AzO)$.

Ce dérivé, qui a été signalé par Gerber, se prépare en ajoutant peu à peu

18 parties d'azotite de sodium, en solution aqueuse concentrée, dans une solution alcoolique de 20 parties de ditolylamine, additionnée de 20 parties d'acide chlorhydrique concentré. La nitrosamine, qui est peu soluble dans l'alcool, se précipite à l'état cristallisé. On achève la purification par une addition d'eau, on lave à l'eau chaude et on fait cristalliser dans la ligroïne.

Elle est en longs cristaux rhombiques, jaunes, fusibles à 100-101°, solubles dans l'éther, la benzine, la ligroïne, peu solubles dans l'alcool.

Hexanitroditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{9}(AzO^{4})^{6}Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{9}Az^{7}O^{12} = [C^{7}H^{4}(AzO^{2})^{3}]^{2}.AzH$.

On introduit avec précaution la nitrosamine dans un excès d'acide azotique fumant, bien refroidi, on précipite par l'eau et on traite à plusieurs reprises le précipité par l'acide acétique cristallisable. On obtient ainsi de petits cristaux pyramidés, jaunes, fusibles à 258°, fort peu solubles dans la plupart des dissolvants, mais solubles dans la potasse avec une coloration jaune rougeâtre.

Méthylditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az = (C^{2}H^{2})(C^{14}H^{6})^{2}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{15}H^{17}Az = (C^{7}H^{7})^{2}.Az(CH^{3})$.

On chauffe dans un autoclave émaillé, pendant 10 à 12 heures et à une température de 250-280°, le mélange suivant :

Ditolylamine	100 parties
Acide chlorhydrique (D = 1.47).	60 —
Alcool méthylique	22 —

On laisse refroidir, on décante, on traite par la soude caustique, en chauffant légèrement, puis on fractionne par distillation dans le vide.

La base se présente sous forme d'une masse huileuse, distillant dans le vide, vers 235-250°, sous une pression de 20 millimètres.

Elle ne se combine pas aux acides. En solution aqueuse, l'acide chromique et l'acide nitrique concentré ne produisent qu'une coloration verdâtre. L'acide sulfurique concentré la dissout à chaud; elle est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Éthylditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{19}Az = (C^{4}H^{4})(C^{14}H^{6})^{2}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{16}H^{19}Az = (C^{7}H^{7})^{2}.Az(C^{2}H^{5})$.

Se prépare exactement comme la base précédente, en remplaçant l'esprit de bois par l'alcool éthylique.

Liquide huileux, épais, distillant dans le vide vers 255-260°, sous une pression de 20 millimètres (Girard).

Isoamylditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{25}Az = (C^{10}H^{10})(C^{14}H^{6})^{2}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{19}H^{25}Az = (C^{7}H^{7})^{2}.Az(C^{5}H^{11})$.

Obtenue par Girard, comme les bases précédentes.

Elle se présente sous l'aspect d'une masse visqueuse, passant à la distillation entre 290 et 300°, sous une pression de 15 millimètres de mercure. Elle ne se combine pas aux acides. Avec l'acide nitrique et l'acide chromique, point de coloration distincte.

Chauffée avec de l'acide oxalique, ces monamines tertiaires ne donnent qu'une masse verdâtre, virant rapidement au brun jaune ou brun acajou.

XYLYLPARATOLYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az = (C^{16}H^{8})(C^{14}H^{6})AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{15}H^{17}Az = [(CH^{3})^{2} : C^{6}H^{3}].C^{7}H^{7}AzH$.

Obtenue par Girard et Vogt en chauffant la xylidine avec le chlorhydrate de paratoluidine.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, soyeuses, rappelant par son aspect le sulfate de quinine. Elle fond à 70° et bout à 298-302°, sous la pression de 0m,487.

NAPHTYLPARATOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{15}Az = (C^{20}H^{6})(C^{14}H^{6})AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{17}H^{15}Az = (C^{10}H^{7}).(C^{7}H^{7}).AzH$.

Comme les bases précédentes, elle s'obtient en chauffant la p-toluidine avec la naphtylamine.

Elle est en cristaux incolores, rougissant peu à peu l'air, fondant à 78° et bouillant vers 360°, sous une pression de 528 millimètres et vers 260°, sous la pression de 0m,015.

Dissoute dans l'acide sulfurique, le soluté, additionné d'acide nitrique, se colore successivement en brun, en brun verdâtre et finalement en brun (Girard et Vogt).

VINYLPARATOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^9H^{11}Az = C^2H^5.AzH.C^7H^7$.

Elle prend naissance en même temps que deux autres bases vinyliques, mais qui ne sont plus des dérivés immédiats de la p-toluidine, lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 220-225° un mélange de p-toluidine et de glycol-chlorhydrique, dans le rapport d'une molécule à trois molécules. Il reste dans les tubes un liquide épais, brun, qu'on additionne d'eau et qu'on épuise un grand nombre de fois avec l'éther ou mieux avec de la benzine :

$$C^{14}H^9Az + C^4H^2(H^2O^2)(HCl) = H^2O^2 + C^{18}H^{11}Az.HCl.$$

La même base prend encore naissance par l'action du bromure d'éthylène sur la paratoluidine, à la température de 200°. La base brométhylée, $C^{18}H^{12}BrAz$, devrait prendre naissance :

$$C^4H^4Br^2 + C^{14}H^9Az = HBr + C^{18}H^{12}BrAz,$$

mais elle perd une molécule d'acide bromhydrique.

Enfin, elle se produit encore, mais en petite quantité, lorsqu'on chauffe l'hydroxéthylène-paratoluidine, pendant quelques heures, vers 200°.

La vinylparatoluidine se présente sous forme de petits prismes incolores, fusibles à 190°, bouillant vers 360°. Elle est soluble dans la benzine, moins facilement dans l'éther, insoluble dans l'eau.

C'est une base faible que les acides concentrés, les acides sulfurique et chlorhydrique, par exemple, dissolvent aisément; mais une affusion d'eau la précipite de ces dissolutions.

Le *chloroplatinate de vinylparatoluidine*,

$$C^{18}H^{11}Az.HCl.PtCl^4,$$

est un précipité jaune qu'on obtient en additionnant une solution chlorhydrique de chlorure platinique (Wurtz).

Suivant Demole, la vinyltoluidine doit être considérée comme une diamine tertiaire, la *diéthylène-diparacrésyldiamine*,

$$C^{36}H^{22}Az^2 = (C^4H^2)^2(C^{14}H^6)^2.Az^2H^6,$$

car elle s'unit directement à une molécule d'iodure de méthyle pour donner un composé ammonié cristallisable, qui n'est pas attaqué par la potasse caustique et que l'oxyde d'argent transforme en une base puissante.

L'eau mère aqueuse et colorée, d'où l'éther ou la benzine ont enlevé la

vinylparatoluidine, renferme les chlorhydrates de deux bases tertiaires, qui sont, d'après Wurtz :

1° La *vinylhydroxéthylène-crésénylamine*, $C^{22}H^{15}AzO^{2}$, qui donne avec les acides des sels cristallisables;

2° La *divinyle-crésénylamine*, $C^{22}H^{11}Az$, qui dérive de la précédente par perte d'une molécule d'eau et dont on la sépare par des précipitations fractionnées avec le chlorure de platine.

DIBENZYLPARATOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{21}Az$.
Atom. . . $C^{21}H^{21}Az = (C^{6}H^{5}.CH^{2})^{2}(CH^{3}.C^{6}H^{4})Az$.

Syn. : *Toluidine dibenzylique.*

Lorsqu'on chauffe à 100° un mélange équimoléculaire de chlorure de benzyle et de paratoluidine en solution alcoolique, puis qu'on distille l'alcool et qu'on traite le résidu par la potasse, on met en liberté une base, qu'on chauffe une deuxième fois avec du chlorure de benzyle et de l'alcool, et qu'on précipite finalement par l'eau.

Après avoir été purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant, elle se présente sous forme de fines aiguilles incolores, fusibles à 54-55°, prenant une teinte jaunâtre à l'air. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, aisément dans l'alcool bouillant. Elle se comporte avec les acides comme une base faible. Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{7}Cl + C^{14}H^{9}Az = C^{42}H^{21}Az + 2HCl.$$

Le *chlorhydrate de dibenzylparatoluidine* est très soluble dans l'alcool et peut cristalliser dans ce liquide, mais l'eau le décompose en précipitant la base libre.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{42}H^{21}Az.HCl.PtCl^{2},$$

s'obtient en mélangeant des dissolutions alcooliques de la base et de chlorure platinique : il n'est pas stable en présence de l'eau (Cannizzaro).

II

Paratolyldiamines.

La plupart de ces diamines, *paracrésyldiamines* de quelques auteurs, dérivent de la combinaison de la paratoluidine avec les aldéhydes.

Elles ont été obtenues par H. Schiff, Gretillat, Wallach et Fassbender, Hofmann, Bernthsen, etc. Leur histoire est incomplète.

Diéthylène-diparatolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{22}Az^2 = (C^4H^2)^2(C^{14}H^6)^2Az^2H^6$.
Atom. . . $C^{18}H^{22}Az^2 = (CH^2.CH^2)^2.(CH^3.C^6H^4)^2Az^2$.

On a vu plus haut que Demole considère la vinylparatoluidine comme la diéthylène-diparatolyldiamine ou diéthylène-diparacrésyldiamine.

Elle est probablement identique avec la base que Gretillat a préparée en chauffant à 150° la paratoluidine avec le bromure d'éthylène. Toutefois il a attribué à cette base, qui fond à 160°, la formule d'une *triéthylène-triparatolyltriamine* :

$$(C^4H^2)^3(C^{14}H^6)^3(AzH^3)^3.$$

Éthylène-diparatolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{20}Az^2 = (C^4H^2)(C^{14}H^6)^2.Az^2H^6$.
Atom. . . $C^{16}H^{20}Az^2 = (CH^2.CH^2)(CH^3.C^6H^4)^2Az^2$.

Elle prend naissance en même temps que la base précédente, lorsqu'on chauffe à 150° le bromure d'éthylène avec la paratoluidine.

Elle est en cristaux fusibles à 97°,5, très solubles dans l'alcool.

Le *chlorhydrate* cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau bouillante (Gretillat).

Diéthylidène-ditolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{22}Az^2 = (C^4H^2)^2(C^{14}H^9Az)^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{22}Az^2 = (CH^3.CH)^2.(Az.C^7H^7)^2$.

On l'obtient en chauffant directement l'aldéhyde avec la paratoluidine :

$$2C^4H^4O^2 + 2C^{14}H^9Az = 2H^2O^2 + C^{36}H^{22}Az^2.$$

Elle est en cristaux fusibles vers 60°, donnant avec les acides énergiques des sels rouges, décomposables par l'eau (Schiff).

Chloral et paratoluidine.

1° *Trichloréthylidène-ditolyldiamine*, $C^{32}H^{17}Cl^3O^2$; en atomes,

$$C^{16}H^{17}Cl^3O^2 = CCl^3.CH(Az.C^7H^7.H)^2.$$

s'obtient en mélangeant simplement des dissolutions éthérées de chloral et de paratoluidine. Elle cristallise dans l'éther en grosses aiguilles, fusibles à 115° (Wallach).

2° *Trichloréthylidène-éthoxyltoluidine*, $C^{22}H^{14}Cl^3AzO^2$; en atomes,

$$C^{11}H^{14}Cl^3AzO = CCl^3.CH(OC^2H^5)AzH(C^7H^7).$$

Ce dérivé éthéré prend naissance lorsqu'on abandonne au repos une solution alcoolique contenant des poids équimoléculaires de chloral et de paratoluidine :

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^4HCl^3O^2 + C^{14}H^9Az = H^2O^2 + C^4H^4[C^4H^3Cl^3O^2(C^{14}H^9Az)].$$

Le dérivé précédent, qui prend également naissance, se transforme en dérivé éthoxylé par cristallisation à chaud dans l'alcool.

Ce dérivé cristallise en gros prismes, fusibles à 76°, assez solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Il est plus stable que la première combinaison; toutefois, il est décomposé par l'eau bouillante, et les acides en séparent de la paratoluidine.

Diallylidène-ditolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{22}Az^2$.
{ Atom. . . $C^{20}H^{22}Az^2 = (CH^2 : CH : CH)^2.(AzC^7H^7)^2$.

Corps obtenu par Schiff en combinant l'acroléine avec la paratoluidine.

Base faible, facilement fusible, dont le chloroplatinate a pour formule :

$$C^{40}H^{22}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

Diœnanthylidène-ditolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{42}Az^2$.
{ Atom. . . $C^{28}H^{42}Az^2 = (C^7H^{14})^2.(Az.C^7H^7)^2$.

Liquide huileux, doué de propriétés basiques très faibles (Schiff).

Furfurotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{22}Az^2O^4$.
{ Atom. . . $C^{19}H^{22}Az^2O^2$.

Lorsqu'on dissout à chaud 12 p. de chlorhydrate de toluidine et 9 p. de toluidine dans 150 p. d'alcool, puis qu'on ajoute au soluté 8 p. de furfurol dissous

dans 150 p. d'alcool, il se dépose par le refroidissement un chlorhydrate cristallisé.

Ce sel, décomposé par l'ammoniaque, fournit un corps amorphe, brun, soluble dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{38}H^{22}Az^2O^4.HCl,$$

cristallise en petites aiguilles, d'un rouge pourpre (Stenhouse)

L'*azotate*,

$$C^{38}H^{22}Az^2O^4.AzO^6H,$$

est également en aiguilles de même couleur.

Dibenzylidène-diparatolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{26}Az^2$.
Atom. . . $C^{28}H^{26}Az^2 = (C^6H^5.CH)^2(CH^3.C^6H^4)^2Az^2$.

Obtenue par Schiff en faisant réagir la paratoluidine sur l'essence d'amandes amères.

C'est une poudre cristalline jaune, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Elle ne se combine pas aux acides; mais si on la chauffe à 150-160°, pendant 24 heures, elle se transforme en un corps jaune, qui cristallise en aiguilles et qui se combine avec les acides (H. Schiff).

Benzénylparatolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C : Az(C^7H^7).AzH^2$.

Elle se forme, en même temps que le corps suivant, benzénildiparatolyldiamine, lorsqu'on chauffe un mélange de benzonitrile et de chlorhydrate de paratoluidine :

$$C^{14}H^5Az + C^{14}H^9Az.HCl = C^{28}H^{14}Az^2.HCl.$$

En reprenant par l'eau le produit de la réaction, on enlève le chlorhydrate de cette base avec l'excès de chlorhydrate de paratoluidine, tandis que celui de benzényldiparatolyldiamine reste comme résidu. Les deux premières bases sont séparées en mettant à profit l'inégale solubilité de leurs oxalates.

La benzénylparatolyldiamine cristallise en tablettes transparentes, fusibles à 99°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, à peine solubles dans l'eau.

L'*azotate* est en longues aiguilles solubles dans l'eau.

L'*oxalate* est en petites aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther (Bernthsen).

Benzényldiparatolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{20}Az^2 = C^6H^5.C : Az(C^7H^7).AzH(C^7H^7)$.

Cette base, dont on vient d'indiquer le mode de formation, prend naissance d'après l'équation suivante :

$$HCl.C^{28}H^{14}Az^2 + C^{14}H^9Az.HCl = AzH^4Cl + C^{42}H^{20}Az^2.HCl.$$

Elle cristallise dans l'alcool en prismes volumineux, beaucoup moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que la base précédente.
Elle fond à 131-132° et se volatilise à une température plus élevée.

Le *chloroplatinate* est une masse amorphe, d'un jaune clair, plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

Éthényldiparatolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^2 = CH^3.C : Az(C^7H^7).AzH(C^7H^7)$.

Syn. : *Éthényldiparacrésyldiamine,* — *Diparacrésylacédiamine.*

On l'obtient directement lorsqu'on fait réagir sur la paratoluidine le corps chloré $C^{18}H^{10}ClAz$, qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétoparatoluidine.
Hofmann, auparavant, l'avait préparée en attaquant par le chlorure phosphoreux une solution acétique de paratoluidine.
Elle est en cristaux fusibles à 117-118°.

Éthénylnaphtyltolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{18}Az^2 = CH^3.C : Az(C^7H^7).AzH(C^{10}H^7)$.

Syn. : *Naphtylparacrésylacédiamine.*

Préparée par Wallach et Fassbender en faisant réagir le composé chloré précédent sur la naphtylamine.
Corps difficilement cristallisable.

Phényléthényl-p-tolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^2 = (C^6H^5)CH^2 \cdot C \begin{smallmatrix} /\!\!/ Az(C^7H^7) \\ \diagdown AzH^2. \end{smallmatrix}$

Elle prend naissance lorsqu'on chauffe le chlorhydrate de paratoluidine avec le cyanure de benzyle ou avec le phénylsulfacétamide.

Elle cristallise dans l'alcool en prismes volumineux qui paraissent appartenir au système anorthique; elle fond à 118-119° et se sublime à une température plus élevée. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

C'est probablement une base monoacide, comme son homologue inférieur, la phényléthénylphényldiamine.

Le *chlorhydrate* cristallise en petits cubes, peu solubles dans l'eau froide.

Le *chloroplatinate*, d'abord à l'état amorphe, devient bientôt cristallin. Il cristallise même en beaux prismes jaunes, groupés concentriquement. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

L'*azotate* se dépose d'une solution aqueuse et bouillante sous forme d'une huile incolore, qui se transforme ensuite en longues aiguilles très ténues.

L'*acétate* est incristallisable (Bernthsen).

III

Paratolylamidines.

Éthényltolylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^9H^{12}Az = CH^3.C(AzH).AzH(C^7H^7)$.

Bernthsen a démontré que les cyanures organiques s'unissent directement aux bases aromatiques pour engendrer des sels d'amidine qui, traités par l'acide sulfhydrique ou par le sulfure de carbone, fournissent les thiamides correspondants. Ces réactions, qui sont générales, ont été utilisées par Bernthsen et Trompetter pour préparer plusieurs amidines.

L'éthényltolylamidine se prépare en traitant le chlorhydrate de paratoluidine par l'acétonitrile; on met ensuite la base en liberté par l'ammoniaque et on la sépare de la toluidine en excès par l'acide oxalique :

$$C^4H^3Az + C^{14}H^9Az = C^{18}H^{12}Az^2.$$

Pour l'obtenir cristallisée, on additionne sa solution éthérée de pétrole léger, jusqu'à production d'un trouble.

Elle est en tables minces, fusibles à 96°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, moins solubles dans l'éther de pétrole.

C'est une base forte, altérable à l'air.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{12}Az^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise en tables rhomboïdales. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

L'*oxalate*,

$$C^{18}H^{12}Az^{2}.C^{4}H^{2}O^{8},$$

est en petits prismes facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant.

Éthénylphényltolylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^{2} = CH^{3}.C(Az.C^{7}H^{7})(AzH.C^{6}H^{5})$.

Obtenue par Fassbender en faisant réagir sur l'aniline le chlorure imidé qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétotoluide,

$$(C^{18}H^{10}ClAz).$$

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 86-88°.

Éthénylditolylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^{2} = CH^{3}.C(Az.C^{7}H^{7})(AzH.C^{7}H^{7})$.

Ce corps a été préparé pour la première fois par Hofmann en 1865, en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur un mélange de paratoluidine et d'acide acétique. On l'obtient plus régulièrement en attaquant la base par le chlorure $C^{18}H^{10}ClAz$, ou encore par l'action de l'acétonitrile sur le chlorhydrate de toluidine, à une température de 230-240° (Bernthsen).

Elle cristallise en longues aiguilles qui fondent à 121-121°,5 (Bernthsen).

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{32}H^{18}Az^{2}.PtCl^{2}.HCl.$$

IV

Paratolyltriamines.

DITOLYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az^3$.
Atom. . . $C^{15}H^{17}Az^3 = AzH.C(AzH.C^7H^7)^2$.

Elle prend naissance :

1° Lorsqu'on fait passer du chlorure de cyanogène dans de la paratoluidine fondue (Wilson) ;

2° Lorsqu'on enlève le soufre au ditolylthiocarbamide, en présence de l'ammoniaque (Hofmann);

3° En faisant réagir la p-toluidine sur le fulminate de mercure (Steiner).

En suivant la marche indiquée par Wilson, il ne reste plus qu'à laver le produit dans la ligroïne et à le faire cristalliser :

$$2C^{14}H^9Az + C^2AzCl = HCl.C^{30}H^{17}Az^3.$$

La ditolylguanidine est en petites aiguilles fusibles à 168°.

Elle donne avec l'acide nitrique, d'une densité de 1,5, un dérivé dinitré; mais en présence de l'alcool, avec un acide de 1,4, on obtient une dinitroditolylurée.

Le *chloroplatinate* a pour formule $C^{30}H^{17}Az^3.HCl.PtCl^2$.

Le *cyanure*,

$$C^{30}H^{17}Az^3.(C^2Az)^2,$$

en atomes

$$C^{15}H^{17}Az^3(CAz)^2 = AzH.C \begin{cases} Az.C^7H^7.C : AzH \\ Az.C^7H^7.C : AzH, \end{cases}$$

s'obtient en faisant passer un courant de cyanogène dans une solution éthérée de ditolylguanidine bien refroidie. Il se sépare aussitôt des aiguilles incolores et le tout se prend en masse cristalline. La cyanoguanidine ou dicyanoditolylguanidine ainsi préparée est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

C'est un corps peu stable, qui se décompose déjà vers 50°. Elle est peu soluble dans l'eau, davantage dans l'éther, qui l'abandonne par une lente évaporation en prismes limpides.

Elle précipite en blanc par l'azotate d'argent ou le chlorure mercurique. Sous l'influence des acides, elle éprouve les mêmes transformations que la dicyanodiphénylguanidine.

Dinitroditolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{15}(AzO^4)^2Az^3$.
Atom. . . $C^{15}H^{15}Az^5O^4 = CH^3(C^7H^6.AzO^2)^2Az^3$.

On dissout la ditolylguanidine dans l'acide azotique fumant, on ajoute de l'eau au soluté et on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque (Perkin).

Elle cristallise dans l'alcool en petits prismes orangés, fondant à 197°, en se décomposant partiellement. Elle est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, soluble dans les acides.

Le *nitrate*, $C^{30}H^{15}(AzO^4)^2Az^3$, est en aiguilles jaunes, assez solubles dans l'alcool et dans les acides étendus.

Oxalylditolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{15}Az^3O^4$.
Atom. . . $C^{17}H^{15}Az^3O^2 = AzH.C \left\langle \begin{matrix} Az(C^7H^7).CO \\ Az(C^7H^7).CO. \end{matrix} \right.$

Lorsqu'on arrose la dicyanoditolylguanidine avec de l'acide chlorhydrique étendu, elle se transforme immédiatement après la dissolution en une bouillie cristalline. Recristallisée dans l'alcool bouillant, elle est en petites aiguilles incolores, groupées en rosettes, fusibles à 188°,5. Elle se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{34}H^{17}Az^4 + 2H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{34}H^{15}Az^3O^4.$$

Elle est à peine soluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther, facilement dans l'alcool bouillant.

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, on obtient par cristallisation dans l'alcool chaud un corps qui fond à 144° et qui constitue l'*acide ditolylparabanique*, $C^{34}H^{14}Az^2O^6$:

$$C^{34}H^{15}Az^3O^4 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{34}H^{14}Az^2O^6.$$

Réactions colorées des anilines et des toluidines méthylées.

L'aniline et les toluidines, ainsi que leurs dérivés alkylés, donnent naissance avec les oxydants à des réactions colorées qui peuvent servir à différencier ces bases dans quelques circonstances. On a réuni ces caractères dans le tableau ci-après (Monnet, Nölting et Reverdin).

Réactions colorées et produits d'oxydation.

BASES	ACIDE IODIQUE	CHLORURE DE CHAUX	ACIDE CHROMIQUE	ACIDE NITRO-SULFURIQUE
Monométhylaniline.	Bleu verdâtre, violet puis brun; solidifiable en partie.	Violet brun, qui devient brun par un acide.	Jaune, puis brun sale virant au vert.	Brun rougeâtre, virant au vert.
Diméthylaniline.	Violet intense virant au brun.	Jaune; avec acide, orangé, puis vert.	Brun jaunâtre, virant au bleu.	Brun rouge.
Méthyl-o-toluidine.	Violet virant au vert; solidifiable en partie.	Orange, avec acide; violet foncé.	Brun rouge, virant au vert.	Jaune, puis brun.
Diméthyl-o-toluidine.	Faiblement violet.	Orangé, avec acide; brun-rouge, virant au jaune et au vert.	Orange, puis brun.	Orangé clair.
Méthyl-m-toluidine.	Gris virant au violet; solidifiable en partie.	Brun violacé; avec acide, gris violet.	Jaune, brun, vert, finalement bleu.	Brun jaune.
Diméthyl-m-toluidine.	Violet rougeâtre; liquide.	Orangé; avec acide, rouge cerise, virant au jaune.	Orange, puis vert.	Orangé clair.
Méthyl-p-toluidine.	Violet bleu; reste liquide.	Violet bleu, virant au rouge, au brun; avec acide, plus rouge brun.	Brun châtaigne.	Rouge cerise, virant au brun.
Diméthyl-p-toluidine.	Violet faible, puis brun; liquide.	Orangé; avec acide, jaune, virant au gris et au violet brun.	Brun, jaune faible.	Orangé clair, solidifiable.

BASES	NUANCES DE LA MATIÈRE COLORANTE		RENDEMENT	SOLUBILITÉ
	SOLUBLE DANS L'EAU	SOLUBLE DANS L'ALCOOL		
Monométhylaniline.	Violet rouge.	Violet rouge, à reflets gris.	Faible.	Moins soluble que le violet de Paris.
Diméthylaniline.	Violet; entièrement soluble.	Id.	Maximum.	Soluble dans l'eau.
Méthyl-o-toluidine.	Violet rouge.	Violet, à reflets gris.	Considérable.	Moins soluble.
Diméthyl-o-toluidine.	Violet moins rouge.	Id.	Faible dans l'eau.	Assez soluble.
Méthyl-m-toluidine.	»	Brun.	Très faible.	A peine soluble dans l'eau.
Diméthyl-m-toluidine.	»	Brun gris.	Id.	Id.
Méthyl-p-toluidine.	Brun.	Brun jaune.	Id.	Id.
Diméthyl-p-toluidine.	Brun.	Plus jaune.	Id.	Id.

Sous l'influence prolongée des acides et des alcalis, cet acide se dédouble finalement en toluidine, acide carbonique et acide oxalique; l'ammoniaque le transforme en ditolylurée, $C^{26}H^{16}Az^2O^2$, qui fond à 250-260°.

Dicyano-p-phényltolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{21}Az^5 + 3Aq.$
Atom. . . $C^{23}H^{21}Az^5 + 3Aq.$

Lorsqu'on ajoute une solution de chlorhydrate d'aniline à une solution alcoolique de dicyanoditolylguanidine, le liquide se colore en rouge ; après quelques instants d'ébullition, addition d'eau et refroidissement, il se dépose des aiguilles rouges d'un chlorhydrate d'une nouvelle base qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fondant à 110-115°, en perdant 3 équivalents d'eau de cristallisation.

La solution alcoolique de cette base est décomposée à chaud par l'acide chlorhydrique en excès, avec production d'acide ditolylparabanique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{46}H^{21}Az^5.HCl.PtCl^2,$$

est un précipité orange, amorphe, peu soluble dans l'alcool.

Diphényltolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{19}Az^3.$
Atom. . . $C^{20}H^{19}Az^3 = Az(C^7H^7).C(AzH.C^6H^5)^2.$

Obtenue par Hofmann en attaquant par l'alcool et l'oxyde de plomb, en présence de la p-toluidine, le thiocarbanilide, $C^2S^2(AzH.C^{12}H^5)^2$.

Elle cristallise en aiguilles.

TRITOLYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{25}Az^3.$
Atom. . . $C^{22}H^{25}Az^3 = Az(C^7H^7).C(AzH.C^7H^7)^2.$

On l'obtient en désulfurant par le cuivre ou par le sublimé la ditolylthio-urée ; ou encore en traitant la solution alcoolique de ce corps par l'oxyde de plomb, en présence de la p-toluidine (Hofmann).

Elle cristallise dans la ligroïne en longues aiguilles, fusibles à 123° (Merz et Weith), solubles à zéro dans 13,5 parties d'alcool, à peine solubles dans l'eau bouillante.

Comme la ditolylguanidine, c'est une triamine capable de se combiner aux acides pour former des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{44}H^{25}Az^{5}.HCl + H^{2}O^{2},$$

est un sel très soluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool en prismes solubles dans 170 parties d'eau à zéro.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{44}H^{25}Az^{5}.HCl.PtCl^{2},$$

exige 2200 parties d'eau à 0° pour se dissoudre.

L'*azotate*,

$$C^{44}H^{25}Az^{5}.AzO^{6}H,$$

en exige 1400 parties à la même température.

Le *sulfate*,

$$(C^{44}H^{25}Az^{5})^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

se présente sous formes de lamelles.

Dicyanotritolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{25}Az^{5} = C^{4}Az^{2}(C^{44}H^{25}Az^{5})$.
Atom. . . $C^{24}H^{25}Az^{5} = C^{22}H^{25}Az^{5}(CAz)^{2}$.

Cette base est contenue dans la masse résineuse qui accompagne la préparation de l'acide ditolylparabanique. La solution alcoolique bouillante de cette masse résineuse laisse déposer, par le refroidissement, de fines aiguilles brunes, constituant le chlorhydrate de la nouvelle base.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, anhydres, fusibles à 184°.

Quant à son mode de production, il faut sans doute l'attribuer à la production du chlorhydrate de p-toluidine aux dépens d'une partie de la dicyanotolylguanidine, dont une autre portion subit alors l'action de ce chlorhydrate.

Par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique, la dicyanoditolylguanidine est elle-même transformée en acide ditolylparabanique (Landgrebe).

V

Paratolyltétramines.

CYANOPARATOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^4 = C^4Az^2(C^{14}H^9Az)^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^4 = (C^7H^7.AzH^2)^2.(CAz)^2$.

La cyanoparatoluidine est la seule tétramine connue.

Elle prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène dans une dissolution alcoolique de p-toluidine. Le liquide s'échauffe, se colore en rouge. Après quelques heures de repos, l'odeur du cyanogène ayant disparu, il se dépose un mélange cristallin, formé de plusieurs substances, dont on extrait la base par l'acide chlorhydrique (Hofmann).

Elle ressemble à la cyaniline, mais elle est encore moins soluble dans l'alcool et dans l'éther.

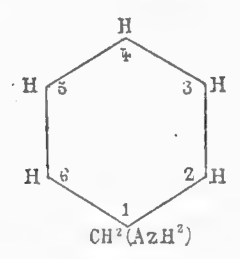
A l'évaporation, sa solution chlorhydrique donne du sel ammoniac, du chlorhydrate de paratoluidine, de l'oxamide, du paratolyl et du diparatolyloxamide (E. Sell).

CHAPITRE VII

BENZYLAMINES

BENZYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}Az = C^{6}H^{5}.CH^{2}.AzH^{2}$.



Historique. — Formation.

La benzylamine, base isomérique avec les toluidines, a été découverte par Mendius, vers 1861, en attaquant par l'hydrogène naissant une solution alcoolique de benzonitrile. Limpricht a ensuite obtenu la dibenzylamine, et Cannizzaro la tribenzylamine. Leurs dérivés ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Berlin, Jackson et Field, Ladenburg et Struve, Meyer, Michler, Bodewig, Strakosch, Bernthsen et Trompetter.

Elle prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on réduit le thiobenzamide par l'hydrogène naissant, au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, par exemple (Hofmann) ;

2° Dans la réaction du chlorure de benzyle et de la potasse alcoolique ; mais alors elle est accompagnée de di et de tribenzylamine (Cannizzaro) ;

3° En faisant réagir, suivant la méthode de Wurtz, le cyanate d'argent sur le hlorure de benzyle ;

4° Lorsqu'on fait réagir le brome sur le phénylacétamide, en présence de la soude :

$$C^{16}H^{9}AzO^{2} + Br^{2} + 4NaHO^{2} = C^{2}Na^{2}O^{6} + 2H^{2}O^{2} + C^{14}H^{9}Az + 2NaBr.$$

La base est accompagnée de bromobenzylamine, mais cette dernière est aisément convertie en benzylamine lorsqu'on attaque sa solution acide par l'amalgame de sodium. Mise ensuite en liberté, la base distille entièrement à 182-183°, et le rendement est de 60 %. Quant au phénylacétamide, on l'obtient aisément en faisant réagir le cyanure de potassium sur le chlorure de benzyle, dissolvant le produit de la réaction dans l'acide sulfurique et précipitant par l'eau (Hofmann).

Préparation.

Lorsqu'on ajoute à du chlorure de benzyle le double de son volume d'alcool absolu saturé de gaz ammoniac, et qu'on abandonne le tout au repos pendant quelques jours, il se dépose des cristaux de tribenzylamine, tandis qu'il reste en dissolution des chlorhydrates de mono et de dibenzylamine. On abrège l'opération en chauffant le mélange en vase clos, vers 100°, pendant 24 heures.

Pour isoler l'alcali primaire, on filtre le liquide, on chasse l'alcool au bain-marie et on reprend le résidu par l'eau chaude. Par le refroidissement, le liquide laisse encore déposer un peu de tribenzylamine ; on filtre, on évapore à siccité, ce qui fournit un mélange de sel ammoniac et de chlorhydrates de mono et de dibenzylamine. On sépare par cristallisations fractionnées la partie la plus soluble dans l'eau, on la traite par une solution concentrée de potasse : la couche qui se sépare est enlevée par l'éther, séchée ensuite sur de la potasse caustique, puis distillée, de manière à recueillir ce qui passe à 183-185°. Pour l'obtenir tout à fait pure, on la transforme en carbonate, qu'on lave à l'éther, pour enlever un liquide huileux, qui ne s'unit pas à l'acide carbonique; on transforme ensuite le carbonate en chlorhydrate (Cannizzaro). La séparation serait sans doute plus facile en passant par un dérivé acétylé ou en opérant avec l'éther oxalique.

Strakosch conseille de chauffer au bain de paraffine le chlorure de benzyle avec du cyanate d'argent en excès; la réaction, qui est très vive à un moment donné, se termine rapidement. On distille pour séparer du chlorure d'argent les cyanate et cyanurate de benzyle, et on soumet le produit distillé à l'action de la potasse caustique. Comme il reste toujours un peu de chlorure de benzyle dans le produit, ce qui occasionne la formation de di et de tribenzylamine, on sépare ces deux dernières bases au moyen de l'acide chlorhydrique concentré : tandis que la tribenzylamine reste à l'état insoluble et que le chlorhydrate de dibenzylamine cristallise rapidement, celui de benzylamine reste dans les eaux mères ; on sépare de ce dernier la benzylamine par la potasse, on la sèche et on la distille. Il ne faut pas opérer sur plus de 50 grammes de chlorure de benzyle, pour avoir un rendement satisfaisant.

La benzylamine est liquide ; elle bout à 183° (Limpricht), à 185° (Rudolph) ; sa densité à 14° est de 0,99.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; la potasse la sépare de ses dissolutions en la colorant légèrement.

C'est une base énergique qui absorbe l'acide carbonique de l'air avec avidité, en donnant un carbonate cristallisé. Elle fume au contact de l'acide chlorhydrique et se combine aux acides avec dégagement de chaleur.

Elle absorbe le cyanogène pour former la cyanobenzylamine. Chauffée avec l'acide acétique, elle fournit un dérivé acétylé, qui fond à 30°, et qui ne distille qu'à 250°. Chauffée au réfrigérant ascendant avec le sulfure de carbone, elle se transforme en dibenzylsulfo-urée (Strakosch).

Avec la benzoylsulfocarbimide, elle donne la sulfo-urée benzoyle benzylique, corps qui cristallise en prismes durs, cassants, fusibles à 143° (Miquel).

La benzylamine forme avec les acides des sels qui sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^9Az.HCl,$$

est en tablettes quadrangulaires, fusibles à 240° (Spica).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^9Az.HCl,PtCl^2,$$

cristallise en lamelles orangées, peu solubles dans l'eau, encore moins dans l'alcool (Mendius).

Le *bromhydrate*,

$$C^{14}H^9Az.BrH,$$

ressemble au chlorhydrate.

Produits de substitution de la benzylamine.

Les produits de substitution de la benzylamine sont encore imparfaitement connus.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de benzyle chloré, bouillant à 210-214° (chlorures de p et d'o-chlorobenzyles obtenus avec le chlorotoluène brut), avec le double de son volume d'ammoniaque alcoolique, il se forme surtout des dibenzylamines chlorées isomériques, accompagnées de benzylamine chlorée et de tribenzylamine chlorée. En distillant le contenu des tubes au bain-marie et en traitant le résidu par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient les chlorhydrates de ces bases et un résidu insoluble de benzyle chloré. Le mélange, devenu incristallisable par la présence d'un peu de chlorure de benzyle chloré, est ensuite distillé avec de l'eau, après addition de potasse, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de chlorure à la distillation (Berlin).

Chlorobenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{8}ClAz$.
{ Atom. . . $C^{7}H^{8}ClAz = C^{6}H^{4}Cl.CH^{2}(AzH^{2})$.

Liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, attirant l'acide carbonique de l'air.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{8}ClAz.HCl,$$

est en petites aiguilles fusibles à 197° (Berlin), à 239-241° (Field, Jackson).

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'acide acétique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{8}ClAz.HCl.PtCl^{2},$$

est en lamelles rhomboïdales, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *bromhydrate*,

$$C^{14}H^{8}ClAz.HBr,$$

fond à 225-230°, mais en se décomposant. Il est un peu moins soluble dans l'eau que le chlorhydrate (F. et J.).

Le *carbonate* cristallise en tablettes fusibles à 114-115° (F. et J.).

Ortho-bromobenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{8}BrAz$.
{ Atom. . . $C^{7}H^{8}BrAz = C^{6}H^{4}.CH^{2}.AzH^{2}$.

Liquide huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, attirant l'acide carbonique de l'air (Jackson et White).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{8}BrAz.HCl,$$

fond à 208°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{8}BrAz.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise en aiguilles d'un jaune orangé, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *carbonate*, qui fond à 95°, est un sel cristallisé, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Parabromobenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8BrAz$.
Atom. . . $C^7H^8BrAz = C^6H^4.CH^2.AzH^2$.

On obtient les bromures des trois amines primaire, secondaire et tertiaire, lorsqu'on traite à froid le bromure de p-bromobenzyle par l'ammoniaque alcoolique. Tandis que le bromure de l'amine primaire est soluble dans l'eau, les deux autres sels sont séparés par cristallisation dans l'alcool.

La p-bromobenzylamine [$CH^2(AzH^2) : Br = 1 : 4$] est un liquide huileux, qu'on peut distiller dans un courant de vapeur d'eau. Elle est soluble dans l'éther. Elle se transforme rapidement, à l'air, en carbonate (Jackson et Lowery).

Le *chlorure* et le *chloroplatinate* sont cristallisables.

Para-iodobenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8IAz$.
Atom. . . $C^7H^8IAz = C^6H^4I.CH^2.AzH^2$.

Dérivé obtenu par Jackson et Mabery en chauffant à 120°, avec de l'ammoniaque alcoolique, le bromure de p-iodobenzyle.

Liquide qui attire l'acide carbonique de l'air, pour former un carbonate cristallin, fusible à 113°.

Le *chlorhydrate*, soluble dans l'eau et dans l'alcool, est en aiguilles incolores, fusibles à 240°.

Le *chloroplatinate* a pour formule :

$$C^{14}H^8IAz.HCl.PtCl^2.$$

Acide benzylamine-sulfone.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az.S^2O^6$.
Atom. . . $C^7H^9Az.SO^3$.

Lorsqu'on traite la benzylamine par l'acide sulfurique fumant, il se produit une combinaison qui doit répondre à la formule ci-dessus.

Le *sel de calcium* est soluble dans l'eau. Il se dépose sous forme de cristaux mamelonnés.

Limpricht lui donne pour formule

$$C^{14}H^{8}CaAz.S^{2}O^{8},$$

formule peu vraisemblable, comme celle de l'acide lui-même, $C^{14}H^{9}Az.S^{2}O^{8}$.

Amines dérivées de la benzylamine.

(DÉRIVÉS ALKYLÉS.)

Diéthylbenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{17}Az = (C^{4}H^{4})^{2}(C^{14}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{17}Az = C^{6}H^{5}.CH^{2}.Az(C^{2}H^{5})$.

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures, vers 130°, la benzylamine avec l'éther éthyliodhydrique, on obtient une masse cristalline, composée d'iodure de benzyl-triéthylammonium, d'iodhydrates de benzyldiéthylamine et de benzyléthylamine. En distillant cette masse sur de la potasse concentrée, tant qu'il passe une liqueur alcaline, les vapeurs aqueuses entraînent un mélange de benzyléthylamine, soluble dans l'eau, et de benzyldiéthylamine, peu soluble dans ce liquide (Ladenburg et Struve).

La diéthylbenzylamine s'obtient encore en chauffant à 100° la diéthylamine avec le chlorure de benzyle.

Elle est liquide et bout à 211°.

Triéthylbenzylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^{4}H^{4})^{3}(C^{14}H^{6})AzHO.HO$.
Atom. . . $C^{7}H^{7}.Az(C^{2}H^{5})^{3}(OH)$.

L'iodure correspondant, $(C^{4}H^{5})^{3}(C^{14}H^{6})AzH^{4}I$, en atomes

$$C^{7}H^{7}.Az(C^{2}H^{5})^{3}I,$$

s'obtient en chauffant à 100° la diéthylbenzylamine avec l'iodure d'éthyle (L. et S.). Il est sous forme de gros cristaux, très solubles dans l'eau; chauffé avec de l'acide iodhydrique, il ne dégage pas d'iodure de benzyle. A la distillation sèche, il se dédouble en iodure de benzyle et triéthylamine. Traité par une solution alcoolique d'iode, il fournit des prismes, fusibles à 87°, d'un bleu noir métallique, ayant pour formule $(C^{4}H^{8})^{3}(C^{15}H^{6})AzH^{4}I.I^{2}$.

D'après Ladenburg, cet iodure est isomérique avec celui qu'on obtient en combinant le chlorure de benzyle avec la triéthylamine, en transformant ce chlorure

en iodure au moyen de l'oxyde d'argent et de l'acide iodhydrique ; tandis que l'iodure de triéthylbenzylammonium est décomposé par l'acide iodhydrique en iodure de benzyle et iodhydrate de triéthylamine, l'iodure de benzyltriéthylammonium n'offre rien de semblable, car sa solution, additionnée d'acide iodhydrique, peut être évaporée à sec, sans que l'iodure de benzyle se manifeste par son odeur. Toutefois, on considère ces deux corps comme identiques, les différences observées étant dues à des impuretés.

Chlorure de glyoxaline-benzyle.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{17}Az^2Cl$.
Atom. . . $C^{17}H^{17}Az^2Cl = C^3H^3(C^7H^7)Az^2.C^7H^7Cl$.

Lorsqu'on chauffe une molécule de glyoxaline avec deux molécules de chlorure de benzyle, ces deux corps se combinent, avec perte d'une molécule d'acide chlorhydrique :

$$C^6H^4Az^2 + 2C^{14}H^7Cl = HCl + C^{34}H^{16}Az^2Cl.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{34}H^{17}Az^2Cl.PtCl^2,$$

est en lamelles jaunes, brillantes, insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther (Wyss).

Benzylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az = (C^{14}H^6)(C^{12}H^4)AzH^3$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az = C^7H^7.AzH(C^6H^5)$.

Base obtenue par Fleischer en chauffant à 160° le chlorure de benzyle avec de l'aniline. On l'obtient encore en traitant le thiobenzanilide par l'hydrogène naissant (Bernthsen et Trompetter).

Prismes à quatre pans, fusibles à 32°, bouillant vers 200-220°, sous la pression de 50 millim. Ses sels se dissocient en partie sous l'influence de l'eau (voyez p. 343).

Phénylnitrobenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^2O^2 = C^7H^6(AzO^2).AzH(C^6H^5)$.

Elle résulte de l'action de l'aniline sur le chlorure de nitrobenzyle (Strakosch).

Aiguilles jaune d'or, fusibles à 68°, très solubles dans l'éther, la benzine et l'alcool chaud.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{12}(AzO^4)Az.HCl,$$

cristallise en lamelles, que l'eau dédouble en base libre et en acide chlorhydrique.

Diméthylphénylbenzylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^2(C^{12}H^4)(C^{14}H^6)(AzH^4O.HO.$
Atom. . . $C^7H^7.Az(CH^3)^2(C^6H^5).OH.$

Lorsqu'on fait réagir la diméthylaniline snr le chlorure de benzyle, on obtient à froid une masse cristalline qui, privée par l'éther de l'excès des corps réagissants, cristallise dans l'eau ou dans l'alcool en grandes tables, fusibles à 110°. C'est le chlorure de diméthylphénylbenzylammonium, qui prend naissance par l'union directe des deux corps réagissants :

$$C^{14}H^6(HCl) + (C^2H^2)^2(C^{12}H^4)AzH^3 = (C^2H^2)^2(C^{12}H^4)(C^{14}H^6)AzH^4Cl.$$

Ce chlorure est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, inattaquable par les alcalis.

A la distillation sèche, il reproduit par dédoublement ses générateurs. Chauffé en tubes scellés, à 200-250°, il se convertit en une masse d'apparence mielleuse qui se dissout dans l'eau, en ne laissant qu'un faible résidu. La solution aqueuse renferme les chlorhydrates de plusieurs bases; traitée par la soude, elle fournit à la distillation une huile qui passe vers 335°, dont le chlorhydrate est incristallisable et dont le chloroplatinate se précipite sous forme d'une huile jaune, qui ne tarde pas à se concréter.

Le chlorure de diméthylphénylbenzylammonium n'est pas décomposé par l'oxyde d'argent; mais il est attaqué par le sulfate d'argent, d'où résulte un sulfate d'ammonium qu'on décompose par la baryte, ce qui fournit un hydrate incristallisable.

Cet hydrate constitue une base quaternaire, très alcaline, précipitant les solutions métalliques, que l'acide carbonique de l'air convertit en carbonate. A la distillation sèche, il se dédouble en alcool benzylique et en diméthylamine :

$$(C^2H^2)^2(C^{12}H^4)(C^{14}H^6)AzH^4O.HO = C^{14}H^6(H^2O^2) + (C^2H^2)^2(C^{12}H^4)AzH^3.$$

Diphénylbenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{17}Az = (C^{12}H^4)^2(C^{14}H^6)AzH^3.$
Atom. . . $C^{19}H^{17}Az = C^7H^7.Az(C^6H^5)^2.$

Ce dérivé se prépare par l'action de l'hydrogène naissant, comme le zinc et l'acide chlorhydrique, sur le thiobenzodiphénylamide (Bernthsen et Trompetter).

La diphénylbenzylamine cristallise en longues aiguilles, fusibles à 86°,5-87°; elle est peu soluble à froid dans l'alcool.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide arsénieux, elle fournit des cristaux microscopiques, qui représentent le chlorhydrate d'une base nouvelle, employé comme matière colorante sous le nom de *viridine* ou de *vert-alcalin*.

Pour préparer cette matière colorante, on chauffe pendant quelques heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, de la diphénylamine avec deux fois son poids de chlorure de benzyle; en chassant l'excès de ce dernier corps par la chaleur, il reste une huile épaisse, qu'on chauffe pendant plusieurs heures au bain-marie avec de l'acide arsénieux et de l'acide chlorhydrique. On obtient une masse verte, qu'on lave à l'eau et qui devient compacte par le refroidissement; on la pulvérise et on l'épuise à froid par la benzyle ou par le toluène. Le résidu contient le chlorhydrate de la nouvelle base, qu'on met en liberté par un alcali, en présence de l'alcool et de la benzine, et qu'on précipite ensuite par l'eau. C'est le chlorhydrate de cette base qui est en cristaux microscopiques, d'une couleur bronzée.

Cette base donne facilement des acides sulfoniques; avec l'acide sulfurique, à froid, elle fournit un produit soluble dans les alcalis, capable de teindre la laine et la soie; à chaud, on obtient des acides sulfoniques, solubles dans l'eau (Meldola).

DIBENZYLAMINE

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}Az = (C^{14}H^{6})^{2}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az = AzH(C^{6}H^{4}.CH^{3})^{2}$.

La dibenzylamine est une base secondaire, qui prend naissance lorsqu'on fait réagir l'un sur l'autre le chlorure de benzyle et l'ammoniaque. Son mode de préparation a été indiqué précédemment (voy. *Benzylamine*). On l'obtient encore, suivant Limpricht, dans l'oxydation de la tribenzylamine par le brome, en présence de l'eau.

Elle est liquide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, sa densité, à 14°, est égale à 1,033. Elle attire l'acide carbonique de l'air. Soumise à une distillation ménagée, elle se transforme en plusieurs produits : ammoniaque, stilbène $C^{28}H^{12}$, dibenzyle $C^{28}H^{14}$, lophine $C^{42}H^{22}Az^{2}$, ainsi qu'en deux bases non volatiles, $C^{56}H^{27}Az$ et $C^{42}H^{21}Az^{3}$ (Brunner).

En passant dans une dissolution de dibenzylamine, un courant de chlore détermine la production d'essence d'amandes amères. Chauffée à 140° avec de l'eau et de l'iode, la dibenzylamine donne de l'essence d'amandes amères et de la benzylamine. Traitée par le chlorure de cyanogène, en solution alcoolique, il y a formation de *cyanodibenzylamine*,

$$C^{28}H^{14}Az.C^{2}Az,$$

corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisant en lames fusibles à 53-54°.

La dibenzylamine s'unit aux acides pour former des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate* cristallise en lamelles, fusibles à 256°.

Le *chloroplatinate* est sous forme d'aiguilles groupées, d'un rouge orangé.

Le *bromhydrate* cristallise en larges lamelles nacrées, fusibles à 266°.

L'*iodhydrate* est en longs prismes blancs, fusibles à 224°.

L'*azotate* cristallise en aiguilles, fusibles à 186°, difficilement solubles.

Nitrosodibenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}(AzO^{2})Az$.
{ Atom. . . $C^{14}H^{14}AzO = (C^{7}H^{7})^{2}.Az(AzO)$.

Par l'action de l'acide nitreux sur la tribenzylamine, Limpricht a obtenu un corps en lamelles fusibles à 40°. En faisant réagir l'alcool et l'acide azotique sur la tribenzylamine, Rohde a obtenu le même corps en plus grande quantité. C'est la nitrosodibenzylamine.

On chauffe à l'ébullition, pendant quelques heures, une solution alcoolique concentrée de tribenzylamine avec le tiers de son volume d'acide azotique fumant; lorsque le produit ne se concrète plus par le refroidissement, on le distille, ce qui fournit de l'alcool et de l'essence d'amandes amères; on lave le résidu à l'eau et on le fait cristalliser. La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$(C^{14}H^{6})^{3}AzH^{3} + AzHO^{6} = C^{14}H^{6}O^{2} + H^{2}O^{2} + C^{28}H^{14}(AzO^{2})Az.$$

La nitrosodibenzylamine cristallise en tables qui appartiennent au système quadratique; elle fond à 52°; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; la potasse alcoolique n'a pas d'action sur elle.

Traitée par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, elle se change en ammoniaque et en dibenzylamine. L'acide sulfurique concentré l'attaque avec dégagement de vapeurs rouges, accompagnées de l'odeur d'essences amères. Attaquée par l'acide chlorhydrique, elle engendre des cristaux de chlorhydrate de dibenzylamine.

Le brome sec la dissout, avec production d'une masse cristalline, principalement constituée par du bromhydrate de dibenzylamine bromée,

$$(C^{14}H^{5}Br)^{2}AzH^{3}.HBr.$$

La réaction principale est la suivante :

$$C^{28}H^{14}(AzO^{2})Az + Br^{3} = C^{28}H^{13}Br^{2}Az.HBr + AzO^{2}.$$

Dichlorodibenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Cl^2Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Cl^2Az = (C^7H^6Cl^2)AzH$.

Quatre isomères prennent naissance lorsqu'on chauffe à 100°, avec de l'ammoniaque alcoolique, le chlorure de chlorobenzyle brut (Berlin).

Ces bases, à l'état libre, ne sont point volatiles; elles sont huileuses, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Suivant Jackson et Field, avec le chlorure de p-chlorobenzol pur, on n'obtient que la modification de Berlin. On l'obtient encore en faisant réagir le brome sur la tribenzylamine trichlorée :

$$\underbrace{(C^{14}H^5Cl)^3AzH^3}_{\text{Tribenzylamine trichlorée.}} + H^2O^2 + Br^2 = \underbrace{[(C^{14}H^5Cl)^2AzH^3 + HBr]}_{\text{Dichlorodibenzylamine (bromhydrate).}} + \underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Aldéhyde chlorobenzoïque.}} + HBr$$

1° *Base α.* — Cristaux fusibles à 29°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone.

Le *chlorhydrate*, $C^{28}H^{15}Cl^2Az.HCl$, cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles soyeuses; dans l'eau, en aiguilles étoilées, qui fondent à 288-289°.

Le *chloroplatinate*, $C^{28}H^{15}Cl^2Az.HCl.PtCl^2$, est une masse jaune clair, à peine soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *bromhydrate* est en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, fusibles à 283-190°.

2° *Base β.* — Le *chlorhydrate*, est en petites aiguilles, fusibles à 225-228°.

Le *bromhydrate* fond à 224°, mais ne se solidifie plus qu'à 230°. Il est plus soluble dans l'eau que le sel α.

L'*iodhydrate* est en longues aiguilles, nacrées, peu solubles, fusibles à 215°.

L'*azotate* se présente sous forme de petits mamelons, peu solubles, fondant à 204-205°.

3° *Base γ.* — Le *chlorhydrate* fond à 218-220°.

Le *bromhydrate* est en petites aiguilles, fusibles à 210-212°, plus solubles dans l'eau que le sel β.

L'*iodhydrate* fond à 187°. Il est très soluble dans l'alcool.

L'*azotate* fond à 195°.

4° *Base δ.* — Le *chlorhydrate* fond à 221-222°.

Le *bromhydrate* cristallise en petites aiguilles, fusibles à 198-199°.

L'*iodhydrate* fond à 216-218°.

L'*azotate*, qui est très soluble dans l'alcool, entre en fusion à 176-177°.

Dibromodibenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Br^2Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Br^2Az = (C^7H^6Br)^2AzH$.

1° *Di-o-bromodibenzylamine.* — Cristaux rhombiques, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fondant à 36° (Jackson, White).

Le *chlorhydrate,* $C^{28}H^{15}BrAz.HCl$, cristallise en aiguilles fusibles à 166°, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est un précipité jaune, à peine cristallin, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

2° *Di-p-bromodibenzylamine.* — Elle a été préparée par Jackson et Lowery en attaquant à froid par l'ammoniaque alcoolique le bromure de p-bromobenzyle. Les trois bromures se forment simultanément : tandis que celui de l'amine primaire est soluble dans l'eau, les deux autres sont séparés par des cristallisations dans l'alcool.

Elle est solide, fusible à 50°, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ce dérivé est probablement identique à celui qui a été obtenu par Rohde en faisant réagir le brome sur la nitrosodibenzylamine.

Di-p-iododibenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}I^2Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}I^2Az = (C^7H^6I)^2.AzH$.

Deux amines prennent naissance dans l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le bromure de p-iodobenzyle, à la température de 100°. Après le refroidissement, il se fait un dépôt volumineux, qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. La partie qui se dépose en premier lieu constitue la tri-p-iodotribenzylamine, tandis qu'on extrait l'autre base des eaux mères, d'où elle cristallise par évaporation.

Elle est en aiguilles incolores, à odeur aromatique, fusibles à 76° ; elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, surtout bouillant, l'éther et la benzine.

Le *chloroplatinate,*

$$C^{28}H^{15}I^2Az.HCl.PtCl^2,$$

qu'on obtient en ajoutant du chlorure platinique dans la solution chlorhydrique

de la base, cristallise en petites lamelles microscopiques d'un jaune clair, à peine solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le *chlorhydrate* est également très peu soluble.

Di-p-nitrodibenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}(AzO^2)^2Az = [C^7H^6(AzO^2)]^2.AzH$.

Le chlorure de p-nitrobenzyle, chauffé à 100° avec de l'ammoniaque, fournit de la dibenzylamine dinitrée et de la tribenzylamine trinitrée; l'acide chlorhydrique dissout la première et est sans action sur la seconde, ce qui permet la séparation (Strakosch).

La di-p-nitrodibenzylamine cristallise dans l'alcool en grandes lamelles jaunâtres, brillantes, insolubles dans l'eau et dans l'éther, fusibles à 93°, assez solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chlorhydrate* est en prismes jaunes, brillants, fondant à 212°, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{13}(AzO^4)^2Az.HCl.PtCl^2,$$

est en aiguilles à peu près insolubles dans tous les dissolvants.

Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, la dinitrodibenzylamine, fournit la *diamido-dibenzylamine*,

$$C^{24}H^{13}(AzH^2)^2Az,$$

en atomes

$$C^{14}H^{17}Az^3 = AzH \begin{cases} CH^2.C^6H^4.AzH^2 \\ CH^2.C^6H^4.AzH^2 \end{cases}$$

corps cristallisable en aiguilles nacrées, fondant à 106°, solubles à chaud dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{17}Az^3.3HCl,$$

cristallise en lamelles blanches.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{17}Az^3.3HCl.Pt^2Cl^4,$$

est en aiguilles solubles dans l'eau bouillante.

Dans la réaction du chlorure de benzyle nitré sur l'ammoniaque, il n'a pas été possible d'obtenir la mononitrobenzylamine.

Mais, dans l'eau mère de la préparation du chlorhydrate de la di-p-nitrodibenzylamine, on rencontre une petite quantité d'un isomère dont le chlor-

hydrate, fusible à 173°, se dissout facilement dans l'eau chaude et dans l'alcool. La base libre fond au-dessus de 100°.

Éthyldibenzylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^4)(C^{14}H^6)^2AzH^3$.
Atom. . . $(C^7H^7)^2.Az(C^2H^5)$.

Base tertiaire obtenue par Limpricht en faisant réagir à 110° la dibenzylamine sur l'éther éthyl-iodhydrique.

C'est une base huileuse, jaunâtre, dont le chlorhydrate est susceptible de cristalliser.

Diéthyldibenzylamine.

L'iodure correspondant,

$$(C^4H^4)^2(C^{14}H^6)^2.AzH^4I,$$

en atomes

$$(C^7H^7)^2.Az(C^2H^5)^2I,$$

résulte de l'action de l'iodure d'éthyle sur la diéthylbenzylamine (V. Meyer). Il se dépose dans l'eau chaude en petits cristaux brillants, peu solubles dans l'eau froide. A la distillation, il laisse dégager de l'iodure de benzyle.

Dibenzyltoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{21}Az = (C^{14}H^6)^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{21}H^{21}Az = (C^6H^5.CH^2)Az(C^6H^4.CH^3)$.

Syn. : *Toluidine dibenzylique.*

On l'obtient en faisant réagir la toluidine, en solution alcoolique, sur le chlorure de benzyle; on chauffe le mélange, en tubes scellés, au bain-marie; l'alcool étant chassé, on ajoute une solution de potasse et on épuise par l'éther; on évapore, on lave à l'alcool froid et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant.

Cette base, qui est isomérique avec la benzylamine tertiaire, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 54°,5-55°, tandis que son isomère ne fond qu'à 63°. Elle est incolore, mais jaunit à la lumière. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid.

Le *chlorhydrate*, qui s'obtient directement, est très soluble dans l'alcool, décomposable par l'eau.

Le *chloroplatinate* doit être préparé avec des dissolutions alcooliques, car il est partiellement décomposable par l'eau (Cannizzaro).

La dibenzyltoluidine est donc une base très faible.

Acide dibenzylamine-sulfoné.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az.S^{4}O^{12}$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az.S^{2}O^{6}$.

Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique fumant sur la dibenzylamine, on obtient une masse fluide, épaisse, incristallisable.

Le sel barytique est sous forme de petits cristaux mamelonnés, très solubles (Limpricht).

TRIBENZYLAMINE

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{21}Az = (C^{14}H^{6})^{3}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{21}H^{21}Az = Az(C^{6}H^{5}.CH^{2})^{3}$.

Elle prend naissance dans l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorure de benzyle. Au bout de quelques jours, il se fait un dépôt, qu'on traite par l'eau pour enlever le sel ammoniac, et qu'on fait cristalliser successivement dans l'éther et dans l'alcool bouillant. En reprenant par l'eau chaude le résidu des liquides alcooliques, qui renferment le chlorhydrate de benzylamine primaire, il reste une partie insoluble, constituant la tribenzylamine.

D'après Leuckart, lorsqu'on chauffe au bain d'huile de l'aldéhyde benzoïque avec du formiate d'ammonium, on observe, entre autres produits, la formation d'un corps solide, fusible à 91°, soluble dans l'alcool et dans l'éther, ayant toutes les propriétés de la tribenzylamine. D'après l'auteur, c'est le meilleur moyen d'obtenir cette base à l'état de pureté ; car il est difficile de la séparer des mono et dibenzylamines qui l'accompagnent, lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur le chlorure de benzyle.

La tribenzylamine cristallise en magnifiques lamelles incolores, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans l'éther.

Elle fond, à 93°,5 (Cannizzaro), en un liquide oléagineux, incolore. A une température supérieure à 300°, elle fournit différents produits, notamment du toluène. Avec l'eau bromée, il y a formation d'essence d'amandes amères et de bromhydrate de dibenzylamine ; à 120°, l'iode produit le même dédoublement, en présence de l'eau. En la chauffant à 180°, dans un courant de gaz chlorhydrique, il y a formation de chlorure de benzyle et de sel ammoniac (Lauth).

Ses sels ont été étudiés par Panebianco, Rohde, Limpricht.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{42}H^{21}Az.HCl,$$

est en cristaux de forme hexagonale, indécomposable par l'eau, dans laquelle

ils sont peu solubles. Chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, vers 250°, il donne du chlorure de benzyle et du chlorhydrate de dibenzylamine; chauffé seul, il dégage du toluène (Rohde).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{42}H^{21}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en cristaux qui appartiennent au système monoclinique[1].

Le *dibromure*,

$$C^{42}H^{21}Az.HBr.Br^2,$$

prend naissance lorsqu'on fait réagir le brome sur une solution éthérée de tribenzylamine.

Poudre jaune amorphe, insoluble dans l'éther, se décomposant au contact de l'eau bouillante en essence d'amandes amères, acide bromhydrique et dibenzylamine (Limpricht).

L'*iodhydrate*,

$$C^{42}H^{21}Az.HI,$$

est un sel fusible à 128°.

L'*azotate*,

$$C^{42}H^{21}Az.AzO^6H,$$

est en cristaux rhombiques, qui fondent à 120°, en se décomposant. Il se décompose complètement au-dessus de 220° en eau, toluène, nitrotoluène, essence d'amandes amères et dibenzylamine. Il est insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool.

D'après Rohde, chauffée avec de l'alcool et de l'acide azotique, la tribenzylamine se transforme en nitrosodibenzylamine.

Le *sulfate*, qui fond à 106-107°, est en cristaux du système monoclinique, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool (P.).

L'*alun de tribenzylamine*,

$$C^{42}H^{21}Az.SO^3.Al^2O^3.3SO^3+12H^2O^2,$$

cristallise en cubes qui fondent à 110°, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

1. Panebianco. *Jahresbericht der Chemie*, 476; 1878.

Tri-p-chlorotribenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Cl^{3}Az$.
{ Atom. . . $C^{21}H^{18}Cl^{3}Az = (C^{7}H^{6}Cl)^{3}Az$.

Dérivé obtenu par Berlin en chauffant à 100° le chlorure de p-chlorobenzyle avec l'ammoniaque alcoolique.

Elle cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, qui fondent à 88-89° (Berlin), à 78°,5 (Jackson et Field).

Elle est insoluble dans l'eau, à peine dans l'alcool froid, assez soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. A la distillation avec de l'eau bromée, elle se dédouble en dibenzylamine et chlorure de benzoyle.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{42}H^{18}Cl^{3}Az.HCl. + H^{2}O^{2},$$

cristallise dans l'alcool en gros cristaux rhomboédriques, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. Il fond à 175° (Berlin), à 196° (E. et J.).

Le chloroplatinate a pour formule

$$C^{42}H^{18}ClAz.HCl.PtCl^{2}.$$

Tribromotribenzylamines.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Br^{3}Az$.
{ Atom. . . $C^{21}H^{18}Br^{3}Az$.

1° *Tri-o-bromotribenzylamine.*

Corps fusible à 121°,5-122°, se dissolvant à peine dans l'eau et dans l'alcool, un peu mieux dans la ligroïne, assez facilement dans l'éther et dans la benzine (White et Jackson).

Le *choroplatinate*,

$$C^{42}H^{18}Br^{3}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est un précipité jaune, insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool;

2° *Tri-p-bromotribenzylamine.*

Obtenue par Jackson et Lowery en attaquant par l'ammòniaque alcoolique le bromure de p-bromobenzyle.

Elle cristallise en aiguilles ou en prismes, fusibles à 78-79°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Le *bromhydrate*,

$$C^{42}H^{18}Br^{3}Az.HBr,$$

se présente sous forme d'écailles, fusibles à 270°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud.

Tri-p-iodotribenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}I^{3}Az$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}I^{3}Az = (C^{7}H^{6}I)^{3}Az$.

Elle prend naissance, en même temps que la di-p-iododibenzylamine, lorsqu'on attaque par l'ammoniaque alcoolique le bromure de p-iodobenzyle.

Elle est en aiguilles incolores, douées d'une odeur agréable, fusibles à 114°,5 (Mabery et Jackson). Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine. Elle ne se combine pas à l'acide chlorhydrique.

Toutefois, sa solution chlorhydrique fournit avec le chlorure de platine un *choroplatinate*,

$$C^{42}H^{18}I^{3}Az.HCl.PtCl^{2},$$

qui se présente sous forme d'aiguilles jaunes, à peine solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Tri-p-nitrobenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}(AzO^{4})^{2}Az$.
Atom. . . $[C^{7}H^{6}(AzO^{2})]Az$.

Obtenue par Strakosch en chauffant à 100° avec de l'ammoniaque le chlorure de nitrobenzyle; on traite par l'acide chlorhydrique étendu le produit de la réaction.

Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 163°, insoluble dans l'éther, fort peu solubles dans l'alcool, même à chaud.

Elle ne se combine pas aux acides.]

Méthylsulfate de méthyltribenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{27}Az.S^{2}O^{8}$.
Atom. . . $C^{23}H^{27}Az.SO^{4} = Az(CH^{3})(C^{7}H^{7})^{3}.CH^{3}SO^{4}$.

On l'obtient en chauffant du sulfate de méthyle à 100° avec de la tribenzylamine et de la benzine.

Cristaux qui se présentent sous forme d'aiguilles ou d'écailles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{44}H^{23}Az.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise en aiguilles jaunes, à peine solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Iodure d'éthyltribenzylamine.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^5)(C^{14}H^6)^3AzH^4I$.
Atom. . . $C^2H^5.(C^7H^7)^3AzI$.

Composé obtenu par Vasca en chauffant à 100° la tribenzylamine avec l'iodure d'éthyle.

Cristaux solubles dans l'alcool, se dédoublant par l'oxyde d'argent en ses générateurs.

Acide tribenzylamine-sulfoné.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{21}Az(S^2O^6)^3$.
Atom. . . $C^{21}H^{21}Az(SO^3)^3$.

On l'obtient en traitant la tribenzylamine par l'acide sulfurique fumant. L'eau dédouble ce corps, d'après Limpricht, en acide sulfoné de la dibenzylamine :

$$C^{42}H^{21}Az(S^2O^6)^3 + H^2O^2 = C^{28}H^{15}Az(S^2O^6)^2 + C^{14}H^8S^2O^8.$$

Tétrabenzylamine (?).

Lorsqu'on chauffe graduellement, dans une petite cornue, la di et la tribenzylamine, il passe d'abord de l'ammoniaque, puis un liquide qui, surtout vers la fin de l'opération, se prend partiellement en cristaux. Ce liquide fournit, à la distillation fractionnée, du toluène bouillant à 112°. Les autres produits peuvent être séparés par cristallisation dans l'alcool.

Le plus soluble de ces composés est le *dibenzyle*, $C^{28}H^{14}$, carbure qui se présente sous forme de grandes lames brillantes, fusibles à 52°. Les autres renferment du toluylène fusible à 120°, ainsi que des cristaux qui fondent à 40 — 43° et qui paraissent constituer un mélange de dibenzyle et de toluylène. Enfin, tous ces hydrocarbures sont accompagnés de composés azotés cristallisables, mais en trop petites quantités pour être analysés.

Le résidu, qui reste dans la cornue, est visqueux, en partie soluble dans l'alcool bouillant. Le soluté alcoolique abandonne par le refroidissement des cristaux qui, après plusieurs purifications dans l'alcool et dans l'eau acidulée, se présentent sous forme d'aiguilles soyeuses, fondant à 260-270°. C'est de la *lophine*, $C^{42}H^{16}Az^2$. Enfin, le résidu épuisé à l'alcool, chauffé dans un courant d'air, fournit un sublimé cristallin.

En reprenant le résidu de la distillation par de l'alcool chlorhydrique, on obtient des cristaux quadrangulaires, groupés concentriquement, fondant à 230°, et répondant à la formule $(C^{14}H^6)^4AzH^4Cl$; en atomes, $(C^7H^7)^4AzCl$.

Les eaux mères de ces cristaux fournissent par concentration des mamelons

blancs, assez solubles dans l'alcool, fusibles à 162-163°, ayant pour composition $(C^{14}H^{6})^{3}H^{3}Az^{3}.HCl$.

En résumé, dans la distillation de la di et de la tribenzylamine, il se forme deux bases non volatiles, dont l'une paraît être une tétrabenzylamine (Brunner).

Dérivés cyanogénés de la benzylamine.

Cyanobenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^{4} = C^{4}Az^{2}(C^{14}H^{9}Az)^{2}$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^{4} = \frac{C^{7}H^{7}AzH.C : AzH}{C^{7}H^{7}AzH.C : AzH}$.

Lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz cyanogène sec dans une solution froide de benzylamine, il se sépare après quelques heures un dépôt cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool; il est alors en cristaux incolores, brillants, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 140°. L'acide chlorhydrique, ajouté à la solution alcoolique, sépare des aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau, ayant pour composition

$$C^{32}H^{18}Az^{4},2\,HCl.$$

Ce sel donne un chloroplatinate cristallisable (Strakosch).

A chaud, l'acide chlorhydrique transforme la cyanobenzylamine en benzyl et dibenzyloxamide, et, finalement, en oxamide.

Cyanobenzylamide.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{8}(C^{2}Az)Az$.
Atom. . . $C^{7}H^{8}(CAz)Az = C^{7}H^{7}.AzH.CAz$.

En faisant passer un courant de chlorure de cyanogène dans une solution éthérée de benzylamine, il se sépare du chlorhydrate de benzylamine, tandis que les eaux mères fournissent à l'évaporation des tablettes transparentes d'un corps facilement fusible, le cyanobenzylamide.

Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, fusible à 33°. L'eau bouillante, l'acide chlorhydrique encore mieux, le transforment en monobenzylurée, fusible à 144°.

Fondu avec précaution, il se solidifie de nouveau, mais après avoir subi une polymérisation : il s'est alors transformé en *tribenzylmélamine*, corps soluble

dans l'eau et dans l'alcool, moins fusible que son générateur, donnant un chlorhydrate,

$$[C^{18}H^{1}(C^{2}Az)Az]^{3}, 2HCl,$$

peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, cristallisable en aiguilles.

Dibenzylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{15}A^{17}Az^{3} = AzH.C(AzH.C^{7}H^{7})^{2}$.

On obtient le chlorhydrate de cette base lorsqu'on fait bouillir le benzylcyanamide avec une solution alcoolique de chlorhydrate de benzylamine. On l'obtient encore par l'action du chlorure de cyanogène sec sur la benzylamine sèche. Cette dernière brunit, s'échauffe, durcit; on chauffe, pour la maintenir en fusion, le produit sirupeux qu'on obtient cristallisant peu à peu. En dissolvant le produit de la réaction dans l'acide chlorhydrique étendu, le chlorhydrate cristallise en grandes lamelles.

Ce sel est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il fond à 176°. Il donne un chloroplatinate cristallin. La soude en sépare la base libre sous forme d'un liquide huileux, qui se concrète peu à peu. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; cristallisée dans l'alcool, elle fond à 100°.

CHAPITRE VIII

HOMOLOGUES SUPÉRIEURS DE L'ANILINE ET DES TOLUIDINE

I

BASES $C^{16}H^{11}Az$.

XYLIDINES.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az = C^{16}H^{8}(AzH^{3})$.
Atom. . . $C^{8}H^{11}Az = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{3}.AzH^{2}$.

Syn. : *Xylénamines, — Amido-diméthylbenzines, — Amidoxylènes.*

Historique.

Les xylidines sont des bases homologues de l'aniline et des toluidines ; elles sont isomériques avec la collidine et l'amido-éthylbenzine.

Elles résultent de la réduction des nitroxylènes. Comme ces derniers, elles existent sous six modifications isomériques : deux correspondent à l'o-xylène, trois au m-xylène, une seule au p-xylène.

La plus anciennement connue, l'α-métaxylidine, a été découverte par Cahours en 1850. Elle a été étudiée par Church en 1855, par Deumeland en 1866 ; mais elle constitue certainement un mélange, car elle a été préparée avec un xylène impur.

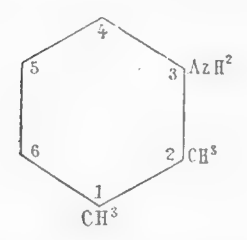
Une seconde, appelée à l'origine β-métaxylidine, a été décrite par Wroblewski ; la p-xylidine a été découverte par Jannasch. Hofmann en a signalé une quatrième ; Schmitz une cinquième, constituant la m-xylidine similaire ; enfin, Jacobsen, une sixième, qui est la deuxième o-xylidine. Toutes ces bases ont été étudiées récemment par Noetling et Forel, Stœdel et Holtz.

I

Ortho-xylidines.

1° O-XYLIDINE.

$$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 2 : 3)$$



A 100 grammes d'o-xylène pur, refroidi dans un mélange réfrigérant, on ajoute 100 grammes d'acide nitrique à 41° B., mélangé au préalable avec 200 grammes d'acide sulfurique, en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de zéro. On verse le produit dans de l'eau, on lave à l'eau et à l'ammoniaque, et on entraîne le liquide décanté dans un courant de vapeur d'eau. Le rendement en nitroxylène, bouillant au-dessus de 225°, atteint 90 pour 100 de la théorie; sa densité à 15° est de 1,147, et il bout à 250°, sous la pression de 739 millimètres. La réduction s'opère facilement au moyen du fer et de l'acide acétique.

La base obtenue est un mélange des deux o-xylidines. Elle bout à 219-220°; sa densité à 15° est de 0,993.

Pour obtenir l'o-xylidine (1 : 2 : 3) à l'état de pureté, on la fait bouillir avec de l'acide acétique cristallisable, ce qui fournit le dérivé acétylé correspondant, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans la benzine, jusqu'à ce que le point de fusion soit de 130°. Par saponification avec l'acide chlorhydrique concentré, on obtient la base pure.

L'o-xylidine, ainsi préparée, est un liquide incolore bouillant à 223° (corr.), sous la pression de 739 millimètres; sa densité à 15° est de 0,991. Elle se combine avec les acides pour former des sels bien cristallisés (N. et F.).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az,HCl + H^2O^2,$$

est en aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau, sublimables à la manière du sel ammoniac. Sa solution aqueuse est précipitée par l'acide chlorhydrique concentré.

Wroblewsky a, en outre, décrit les sels suivants, qu'on peut rapporter à cette base sensiblement pure :

L'*azotate*,

$$C^{16}H^{11}Az.AzO^6H,$$

est sous forme de grandes tablettes rhombiques, légèrement teintées en rose, peu solubles, car 100 parties d'eau n'en prennent que 2 pour 100.

Le *sulfate*,

$$(C^{16}H^{11}Az)^2,S^2H^2O^8 + 5\ Aq,$$

cristallise en tablettes brillantes, fort solubles dans l'eau, perdant 2,5 pour 100 d'eau sous la cloche sulfurique; même à la température de 150°, il ne devient pas anhydre, car il renferme encore la moitié de son eau de cristallisation.

L'*oxalate acide*,

$$C^{16}H^{11}Az.C^4H^2O^8,$$

cristallise sous forme de longues aiguilles prismatiques.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur l'o-xylidine, dissoute dans l'acide acétique cristallisable, on obtient l'*acétoxylide*, $C^4H^2O^2(C^{16}H^{11}Az)$, en atomes

$$C^8H^{10}(C^2H^3O)Az,$$

dérivé qui cristallise en belles tables brillantes, fusibles à 131°-132°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique (W.).

L'*o-xyloquinon* $C^{16}H^8O^4$, en atomes

$$C^8H^8O^2 = C^6H^2(CH^3)(CH^3)(O)(O),$$
$$(CH^3 : CH^3 : O : O : = 1 : 2 : 3 : 6)$$

préparé par la méthode d'oxydation de Nietzki, est en belles aiguilles jaunes, sublimables, fusibles à 55° (N. et F.).

L'*hydroquinon* correspondant fond à 221°, en se décomposant partiellement.

L'*o-xénol*, $C^{16}H^{10}O^2$, en atomes

$$C^8H^{10}O = C^6H^3(CH^3)(CH^3)(OH)$$
$$(CH^3 : CH^3 : OH = 1 : 2 : 3)$$

préparé en partant du diazoxylène dérivé de la xylidine 1 : 2 : 3, cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, fusibles à 73°; le chlorure de chaux ne le colore pas, tandis que le chlorure ferrique lui communique une faible coloration violette (N. et F.).

2° O-XYLIDINE.

$$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 2 : 4)$$

Elle a été préparée par Jacobsen, au moyen de l'o-xylène commercial retiré du goudron de houille.

Jacobsen ajoute peu à peu une partie du carbure dans 8 à 10 parties d'acide nitrique fumant, bien refroidi ; le produit de la réaction est versé dans l'eau et le précipité est dissous dans l'éther. On lave la liqueur éthérée avec du carbonate d'ammoniaque, afin d'enlever une substance acide, dont le sel ammoniacal se dépose en cristaux jaune d'or. On évapore l'éther et on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau : le nitro-xylène, qui passe sous forme d'une huile jaunâtre, douée d'une faible odeur de nitrobenzine, se prend en masse cristalline par le refroidissement ; on exprime la masse et on la purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des prismes jaunes, fusibles à 29°, ayant pour densité 1,139 à 30°, bouillant sans décomposition à 248° sous la pression de 580 millimètres, et fournissant l'o-xylidine cherchée par réduction.

Nötling et Forel préparent cette base en réduisant le nitroxylène correspondant, qui se forme toujours en quantité notable à côté de l'isomère 1 : 2 : 3. Pour obtenir le rendement maximum en isomère 1 : 2 : 4, il convient de remplacer le mélange nitro-sulfurique par un excès d'acide nitrique au maximum de concentration. Pour 50 grammes d'o-xylène, par exemple, on emploie 450 grammes d'acide azotique fumant, et on termine l'opération comme pour la première o-xylidine. Le nitro-xylène, fortement refroidi, se dépose en cristaux, qu'on purifie par essorage et par cristallisation dans l'alcool. On le réduit à la manière ordinaire.

Ainsi obtenue, l'o-xylidine de Jacobsen se présente sous forme d'un corps solide, fusible à 49°, bouillant à 226°; sa densité à 17° est égale à 1,0755. Elle ne se colore pas à l'air et sa dissolution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure de chaux.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az,HCl + H^2O^2,$$

cristallise en prismes, déliés, solubles dans l'eau, sublimables sans décomposition.

L'*acétoxylide*,

$$C^4H^2O^2(C^{16}H^{11}Az),$$

est en petits prismes, fusibles à 99°.

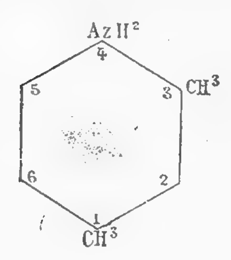
Le *xylénol* correspondant, provenant du dérivé diazoïque de la base, fond à 62°,5 et bout à 225°. Il est identique à celui qu'on obtient en prenant pour point de départ l'acide o-xylène-sulfonique (J.).

II

Méta-xylidines.

1° MÉTA-XYLIDINE DISSYMÉTRIQUE.

$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 4)$



Cette méta-xylidine se forme dans plusieurs circonstances :

1° Dans la réduction par le fer et l'acide acétique de l'α-nitro-m-xylène (Deumeland) ;

2° En ramenant le dinitro-m-xylène à l'état d'α-nitroxylène et en réduisant ce dernier composé (Talwidarow).

3° Lorsqu'on chauffe à 300°, avec de l'alcool, le chlorhydrate de p-toluidine (Hofmann).

4° En distillant au rouge, avec de la chaux, l'acide o-amido-mésitylénique (Schmitz) $(CH^3 : CH^3 : AzH^2 : CO^2H = 1 : 3 : 4 :)$:

$$C^{18}H^{11}AzO^4 = C^2O^4 + C^{16}H^{11}Az.$$

D'après Nötling et Forel, lorsqu'on traite le m-xylène par un mélange d'acide sulfurique et nitrique, on obtient un nitro-xylène qui fournit par réduction l'*α-m-xylidine* (1 : 3 : 5), à côté d'une petite quantité de la xylidine (1 : 3 : 2). Le nitro-xylène est donc un mélange.

Après l'avoir purifié, on le soumet à la distillation fractionnée, en recueillant séparément les fractions 215-224° et 224-235°. La première portion renferme surtout le dérivé (1 : 3 : 2), et la seconde l'α-m-nitroxylène 1 : 3 : 4. On réduit chacune de ces portions séparément ; on transforme les bases en dérivés acétylés, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine, jusqu'à point de fusion constant.

En partant d'un produit commercial riche en α-m-xylidine, on isole aisé-

ment cette dernière à l'état de pureté en passant par le dérivé acétylé ou en faisant cristalliser plusieurs fois son chlorhydrate.

La m-xylidine dissymétrique est un liquide bouillant à 212°, ayant pour densité 0,9184 à 25° (Hofmann).

L'α-métaxylidine (α-amidométaxylène), retirée d'une xylidine commerciale par Stœdel et Holtz, en passant par les dérivés bromés, distillait à 211°,5-212°,5. Elle se transforme en *α-oxymétaxylène*, $C^{16}H^{10}O^2$, lorsqu'on chauffe dans une cornue, à 100°, 20 parties de base, 16 parties d'acide sulfurique étendu de 300 parties d'eau, et 12 parties de nitrite de potassium. L'o-xymétaxylène pur cristallise en aiguilles fusibles à 27-28°, bouillant à 216°,5, peu solubles dans l'eau, facilement dans les autres dissolvants; fondu avec la potasse, il se transforme en acide α-oxytoluique.

Le *chlorhydrate d'α-m-xylidine*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl,$$

est un sel anhydre, qui cristallise en prismes monocliniques, peu solubles dans l'eau. Il donne avec le chlorure de platine un chloroplatinate ayant pour formule :

$$C^{16}H^{11}Az,HCl.PtCl^2.$$

L'*azotate*,

$$C^{16}H^{11}Az.AzO^6H,$$

cristallise en tablettes rhombiques (H.).

L'*acéto-dérivé*, $C^4H^2O^2(C^{16}H^{11}Az)$, en atomes

$$C^8H^9.AzH(C^2H^3O)[CH^3 : CH^3 : C^2H^3O = 1 : 3 : 4],$$

fond à 129° (Nötling et Forel), à 127° (Schmitz et Hofmann).

L'*oxalate* est peu soluble dans l'eau : 100 parties d'eau n'en prennent que 3319 parties à la température de 18°.

La m-xylidine dissymétrique fournit plusieurs dérivés, qui ont été préparés par Hofmann, Wroblewski, Genz.

Chloroxylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}ClAz$.
Atom. . . $C^8H^{10}ClAz$.

Obtenue par Talwidarow en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'α-nitro-m-xylol. Elle est solide, cristalline, fusible à 89°.

Bromoxylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}BrAz$.
Atom. . . $C^8H^{10}BrAz$.

($CH^3 : CH^3 : AzH^2 : Br = 1 : 3 : 4 : 5$)

On ne l'obtient pas en bromant directement la xylidine, mais en distillant avec de la soude l'acétoxylide bromé. Il passe un corps huileux, qui se solidifie peu à peu et qui est pur si le dérivé acétylé ne renferme pas de dérivé dibromé. Dans ce dernier cas, on traite le produit brut par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on reprend le résidu par l'eau bouillante : le chlorhydrate de la base monobromée se dissout, tandis que la base bibromée n'est pas attaquée (Genz).

La bromoxylidine, ainsi préparée, est insoluble dans l'eau froide, à peine dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles microscopiques, fusibles à 96-97°. Le nitrite d'éthyle la ramène à l'état de bromoxylène symétrique (Wroblewsky).

Le *chlorhydrate* est en aiguilles blanches, et le *chloroplatinate* est un précipité jaune clair, cristallin.

La *dibromoxylidine*, $C^{16}H^9Br^2Az$, se prépare comme la précédente, au moyen de l'acétoxyde dibromé (Genz), dernier corps qu'on prépare en faisant réagir sur l'acétoxylide deux molécules de brome.

Quant à l'*acétoxylide*, on l'obtient directement au moyen de l'acide acétique cristallisable, qu'on chauffe avec la base. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 127°, très solubles dans l'alcool.

Nitroxylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^8H^{10}(AzO^2)Az$.

($CH^3 : CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5$)

Obtenue par Hofmann en nitrant l'acétoxylide et en saponifiant la combinaison avec de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant.

Aiguilles d'un rouge orange, fusibles à 69° (Hofmann), à 76° Wroblewsky), fournissant par l'acide nitreux, le nitroxylène symétrique (Wroblewsky). Elle donne avec les acides des sels peu stables, qui sont décomposés par l'eau.

Suivant Nötling et Colin, le m-acétoxylide, attaqué par l'acide nitrique seul, fournit bien la nitroxylidine fusible à 76° ; mais si l'on nitre en présence de 4 parties d'acide sulfurique, on obtient en outre un autre dérivé nitré fusible à 123° ($AzH^2 : CH^3 : CH^3 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5$). C'est ce dernier corps qui prend

exclusivement naissance lorsqu'on nitre en présence de 10 parties d'acide sulfurique.

M-Nitroxylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^8H^{10}(AzO^2)Az = C^6H^2(CH^3).CH^3.AzH^2.AzO^2$.

($CH^3 : CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 2$)

Suivant Grevingk, lorsqu'on réduit par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium le dinitroxyline fusible à 82°, on obtient une nitramine qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 78°, beaucoup plus solubles que le corps dérivant du dinitro-m-xyline fusible à 93°, et qui fond à 123°.

La nitroxylidine, fusible à 123°, fournit avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé qui fond à 159-160°. Dans les mêmes circonstances, la nitroxylidine, fusible à 78°, fournit un nitro-acétoxylide qui fond à 149°.

Métadiamido-m-xylène.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzH^2)Az$.
Atom. . . $C^6H^2.CH^3.CH^3.AzH^2.AzH^2$.

($CH^3 : CH^3 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 6$)

On obtient cette diamine en réduisant par le chlorure stanneux la nitroxylidine, fusible à 123°. Purifiée par sublimation, elle se présente sous forme de beaux cristaux, fusibles à 104°.

L'*isomère* ($CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 2$), qui s'obtient au moyen de la nitramine correspondante, cristallise en aiguilles blanches, qui fondent à 64° seulement. En faisant réagir sur son chlorhydrate le nitrite de sodium, on obtient une matière colorante qui teint la soie en brun rouge ; avec la diamine fusible à 104°, on obtient une nuance jaune brun.

Par l'action du dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique sur les amines, on obtient du brun avec celle qui fond à 64°, et une nuance moins foncée avec la diamine fusible à 104° (Gérard).

Triamido-m-xylène.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^9(AzH^2)^2Az$.
Atom. . . $C^6H.CH^3.CH^3.AzH^2.AzH^2.AzH^2$.

($CH^3 : CH^3 : AzH^2 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 6 : 2$)

Dérivé obtenu par Grevingh en réduisant le trinitroxylène par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Il est en cristaux incolores, brunissant à l'air, se décomposant ordinairement sans fondre à 140-150°.

Le chlorhydrate de cette triamine donne avec le nitrite de sodium une matière colorante qui teint la soie en olive teinté de gris, tandis que le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique fournit une nuance jaune d'or.

Dixylylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{21}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{17}H^{21}Az^{3} = AzH.C(Az.C^{8}H^{9})^{2}$.

On l'obtient en traitant par l'oxyde de plomb et l'ammoniaque alcoolique l'α-dixylylthio-urée (Hofmann).

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles insolubles dans l'eau, fusibles à 151-158°.

2° MÉTA-XYLIDINE SYMÉTRIQUE.

$(CH^{3} : CH^{3} : AzH^{2} = 1 : 3 : 5)$

Elle a été préparée par Wroblewsky en réduisant le nitro-m-xylol symétrique.

Liquide bouillant à 220-221° (Wroblewsky), à 220° (Nœtling et Forel), ayant pour densité à zéro 0.9935, et 0.972 à 15° (Nœtling et Forel), non solidifiable à — 20°. 100 parties d'eau à 15° en prennent 4,06. Elle fournit avec les acides des sels bien cristallisés.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az,HCl,$$

cristallise en longues aiguilles. Il en est de même de l'*azotate*.

Le *sulfate*,

$$(C^{16}H^{11}Az)^{2},S^{2}H^{2}O^{8},$$

retient une molécule d'eau de cristallisation.

L'*acétoxylide*,

$$C^{4}H^{2}O^{2}(C^{16}H^{11}Az),$$

est un corps soluble dans l'alcool, fusible à 144° (Wroblewsky), à 140°,5 (Nœtling et Forel).

Suivant Nœtling et Forel, lorsqu'on nitre à base température par l'acide azotique fumant l'acétoxylide de la m-xylidine dissymétrique, en atomes,

$$C^{6}H^{3}(CH^{3}),(CH^{3})_{2}(AzH.C^{2}H^{3}O)_{4},$$

puis, qu'on saponifie le produit au bain-marie par de l'acide sulfurique étendu d'un demi-volume d'eau, on obtient une nitroxylidine, $C^{16}H^{10}(AzO^4)Az$, en atomes

$$C^8H^{10}(AzO^2)Az = C^6H^2(CH^3)(CH^3)(AzH^2)(AzO^2),$$

$$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5)$$

qui fond à 76° et qui est accompagnée d'une petite quantité de l'isomère (1 : 3 : 4 : 6).

En la dissolvant dans l'alcool absolu, en ajoutant 2 molécules d'acide sulfurique et une proportion de nitrite d'éthyle double de la quantité théorique, il se dégage de l'azote à l'ébullition. Lorsque ce dégagement cesse, on distille l'alcool, on ajoute de l'eau et on entraîne à la distillation du *nitroxylène symétrique* (1 : 3 : 5). Ce corps pur cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 74-75°, bouillant à 263°, sous la pression de 739 millimètres. Attaqué par l'acide acétique et le fer, il se transforme en xylidine symétrique parfaitement pure, bouillant à 220° (corr.).

Le *m-xénol symétrique*, $C^{16}H^{10}O^2$, en atomes

$$C^6H^3(CH^3)_1(CH^3)_3(OH)_5,$$

cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 68°. Son dérivé tribromé est en aiguilles blanches, fusibles à 166°.

Le *m-xyloquinon*, $C^{16}H^8O^4$, en atomes

$$C^6H^2(CH^3)_1(CH^3)_3(O)_2(O)^5,$$

constitue de magnifiques aiguilles jaunes, fusibles à 73°.

L'*hydroquinon* correspondant fond à 149°.

Nitroxylidine symétrique.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^4)Az.$
Atom. . . $C^8H^{10}(AzO^2)Az = C^6H^2(CH^3)^2(AzH^2)(AzO^2).$

$$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 3 : 5 : 4)$$

Obtenue en nitrant la xylidine symétrique avec le mélange nitro-sulfurique. Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 54°. Par réduction, elle engendre une xénylène-diamine, fondant à 77° (Nœtling et Forel).

3° MÉTA-XYLIDINE SIMILAIRE.

$$CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 2)$$

Une métaxylidine symétrique, mais similaire de la précédente, a été obtenue

par Schmitz en soumettant à la distillation avec la chaux l'acide amido-mésitylénique ($CH^2 : AzH^2 : CH^3 : CO^2H = 1 : 2 : 3 : 5$).

Elle bout à 216°.

Le *chlorhydrate* est en grosses lamelles, minces, tabulaires, très solubles dans l'eau.

La même base a été préparée par Nœtling et Forel en saponifiant l'acétodérivé (1 : 3 : 2), fusible à 176°,5.

La saponification est difficile : on n'atteint le but qu'en chauffant en vase clos à 150°, pendant 2 ou 3 heures, avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Ainsi obtenue, la base est liquide ; elle bout à 215°, sous la pression de 739 millimètres.

Par oxydation, elle fournit le xyloquinon, fusible à 73°, qu'on obtient en partant de la xylidine symétrique (1 : 3 : 5).

Para-xylidine.

$$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 4 : 3)$$

En opérant la réduction du nitro-p-xylène par l'étain et l'acide chlorhydrique, Jannasch obtient, dès l'année 1874, une xylidine chlorée, accompagnée d'une petite quantité d'une base liquide, qui n'était autre chose que la p-xylidine.

Schaumann a préparé la même base en prenant pour point de départ le p-xylène, corps solide, fusible à 15°, retiré du goudron de houille. Il suffit de nitrer ce carbure, puis de le réduire par la tournure de fer et l'acide acétique. On dédouble l'acétate formé par la vapeur d'eau et on distille.

La p-xylidine est un liquide huileux, moins dense que l'eau, bouillant à 220-221° (Schaumann), à 215° (corr.) (Nœtling et Forel); la densité à 15° est de 0.98. Elle est incolore ; mais, à l'air, elle prend une coloration jaune. Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

Oxydée par la méthode de Nietzki, la p-xylidine fournit un *xyloquinon*, fusible à 123°.

L'*hydroquinon* correspondant fond à 210°.

Elle forme avec les acides des sels plus ou moins colorés en rouge.

D'après Nœtling, Witt et Forel, la xylidine commerciale renferme des quantités considérables de p-xylidine, qu'on isole facilement de la manière suivante : On ajoute peu à peu à la xylidine la quantité d'acide sulfurique fumant nécessaire pour que sa teneur en anhydride suffise exactement à la sulfoconjugaison. En versant la masse dans l'eau, le dérivé sulfoconjugué de la m-xylidine, qui est peu soluble, se précipite ; la partie soluble est transformée en sel sodique, qui cristallise en larges lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau.

Soumis à la distillation sèche, ce sel donne un rendement presque théorique en p-xylidine.

Traitée par le nitrite d'éthyle, la p-xylidine ne fournit par de p-xylène, mais principalement de l'éthylxénol, $C^4H^4(^{16}H^{10}O^2)$.

Le xénol correspondant cristallise dans l'eau en aiguilles aplaties, fusibles à 74°,5, distillant sans décomposition à 210°.

Pour transformer la p-xylidine en p-xylène, on prépare d'abord le sulfate de diazoxylène, en traitant une solution alcoolique de sulfate de xylidine par l'acide nitreux et en précipitant par l'éther : l'acide iodhydrique transforme ce sulfate en p-xylène iodé, et ce dernier, traité par l'amalgame de sodium, fournit le p-xylène.

Le *chlorhydrate de p-xylidine*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl + H^2O^2,$$

est en lamelles brillantes, colorées en rose clair, assez solubles, perdant leur eau de cristallisation vers 130°, température à laquelle elles se subliment en aiguilles anhydres.

Le *sulfate*,

$$(C^{16}H^{11}Az)^2,S^2H^2O^8,$$

cristallise en masses mamelonnées, à peine colorées, peu solubles dans l'eau.

L'*oxalate*,

$$(C^{16}H^{11}Az)^2,C^4H^2O^8,$$

est en prismes légèrement rosés. Chauffé à 125-130°, il perd une molécule d'eau et il se sublime des aiguilles fines, soyeuses, qui cristallisent dans l'alcool ou dans l'éther en prismes aplatis.

L'*acétoxylide* s'obtient en faisant bouillir au réfrigérant ascendant la base avec son volume d'acide acétique : le liquide se prend en masse par le refroidissement. Après avoir été purifié par cristallisation dans l'eau, il fond à 138-139°.

Traité par l'acide azotique, ce sel fournit l'*azotate de p-xylidine*, sous forme d'une poudre jaune, qui fond vers 192°.

En ajoutant à 1 partie d'acéto-p-xylide 4 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,5, on obtient un *dérivé nitré*, fusible à 166°.

La *nitroxylidine* correspondante,

$$C^{16}H^{10}(AzO^4)Az,$$

en atomes

$$C^8H^{10}(AzO^2)Az = C^6H^2(CH^3)(CH^3)(AzH^2)(AzO^2),$$

$$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 4 : 2 : 5)$$

est en cristaux d'un jaune brun, fusibles à 142°, donnant par réduction une

p-xénylène-diamine fusible à 146°,5-147°. Par oxydation la p-xylidine et la diamine engendrent le *phlorone* ou p-xyloquinon, fusible à 123°.

On obtient la même p-nitroxylidine, fondant à 142°, lorsqu'on ajoute la quantité théorique d'acide nitrique à une dissolution de la base dans un excès d'acide sulfurique.

La nitroxylidine, traitée par le nitrite d'éthyle, fournir l'*éther éthylique du nitro-p-xénol*, $C^4H^4[C^{16}H^9(AzO^4)O^2]$.

Chloro-p-xylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}ClAz$.
Atom. . . $C^8H^{10}ClAz = C^6H^2Cl(CH^3)^2.AzH^2$.

Elle prend naissance, en même temps qu'une petite quantité de p-xylidine, dans la réduction du p-nitroxylène au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. On sépare le métal par l'acide sulfhydrique, on distille sur une lessive de soude et on purifie le produit distillé par cristallisation (Jannasch).

C'est une base fusible à 92-93°, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en belles lamelles brillantes. Elle distille aisément avec la vapeur d'eau ; elle donne avec les acides des sels bien cristallisés, mais peu stables.

Le *chlorhydrate de chloro-p-xylidine*,

$$C^{16}H^{10}ClAz.HCl + 2H^2O^2,$$

cristallise dans l'eau en aiguilles entre-croisées, à reflets rougeâtres, perdant de l'eau de cristallisation à 100° et se sublimant à une température plus élevée.

Le *sulfate*,

$$(C^{16}H^{10}ClAz)^2H^2O^8,$$

est en aiguilles déliées, roses, peu solubles dans l'eau.

L'*oxalate*,

$$(C^{16}H^{10}ClAz)^2.C^4H^2O^8,$$

cristallise en tables rhombiques, d'une couleur rosée. Il est encore moins soluble dans l'eau que le sel précédent.

L'*acétate* est en longues aiguilles.

L'*azotate* est le sel qui cristallise le mieux ; sa solution, lentement évaporée, le dépose en cristaux limpides ; si le dépôt se fait rapidement, ils sont mats et enchevêtrés (Jannasch).

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{16}H^{10}ClAz),$$

se forme par une ébullition prolongée avec l'acide acétique cristallisable.

Il se dépose dans l'alcool étendu et bouillant en belles aiguilles incolores, fusibles à 171°.

Lorsqu'on transforme l'amine chlorée en dérivé diazoïque et qu'on décompose celui-ci par le chlorure cuivreux, on obtient le *paraxylène dichloré*, $C^{16}H^8Cl^2$, en atomes

$$C^6H^2(CH^3)(CH^3).Cl.Cl.[CH^3 : CH^3 : Cl : Cl = 1 : 4 : 2 : 5].$$

Ce carbure chloré cristallise dans l'alcool en lamelles ou en aiguilles aplaties, fusibles à 71°, bouillant à 221° (corr.). L'acide azotique le transforme en un *dérivé dinitré*, qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 225°.

Traité par le chlore, le xylène fournit le même dichloroxylène que celui qu'on obtient en partant du nitroxylène ; il se forme en premier lieu le *dérivé monochloré*, fusible à + 2° et bouillant à 186° (Kluge).

Nitroxylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^8H^{10}(AzO^2)Az$.

Ce dérivé a été préparé par Ahrens, Fittig et Mattheides en réduisant l'α-dinitro-p-xylène, fondant à 123°,5, par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'ammoniaque.

Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune d'or, fusibles à 96°, très solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{10}(AzO^4)Az.HCl,$$

est en longues aiguilles, assez solubles dans l'eau.

Acétoxylide.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2O^2(C^{16}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^8H^9.AzH(C^2H^3O)$.

Cristaux prismatiques, fusibles à 138-139°.

En dissolvant ce corps dans un mélange refroidi formé de 1 partie d'acide azotique et 5 parties d'acide fumant, on obtient le *nitroacétoxylide*, $C^4H^2O^2[C^{16}H^{10}(AzO^4)Az]$, en atomes

$$C^{10}H^{12}Az^2O^2 = C^8H^8(AzO^2),AzH(C^2H^3O),$$

corps jaune, fusible à 192° (Schaumann).

Acide xylidine-sulfoné.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az.S^2O^6$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az.SO^3 = AzH^2.C^6H^2(CH^3)^2.SO^3H$.

Syn. : *Acide oxylyle-sulfamique.*

On l'obtient en faisant réagir à chaud l'acide sulfurique sur la xylidine; on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il est alors en aiguilles peu solubles dans l'eau froide (Deumelandt).

Le *sel de baryum,* qui est très soluble, se présente sous forme de cristaux mamelonnés, ayant pour composition

$$C^{16}H^{10}BaAz,S^2O^6.$$

Dérivés de la xylidine non classés.

Indépendamment des corps qui précèdent, on a décrit d'autres dérivés non classés des xylidines.

1° *Nitroxylidine* ($CH^3 : CH^3 : AzO^2 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 2$ ou 6).

Obtenue par Fittig, Ahrens et Mattheides en réduisant partiellement le dinitro-m-xylène fondant à 93°.

Elle est en aiguilles orangées, fusibles à 115°, assez solubles dans l'alcool bouillant. Traitée par le nitrite d'éthyle, elle se transforme en o-nitro-m-xylène. Ses sels sont solubles dans l'eau et dans l'alcool [1].

2° *Dinitroxylidine,* $C^{16}H^9(AzO^4)^2Az$.

Obtenue en réduisant par le sulfure d'ammonium alcoolique le trinitroxylène.

Aiguilles jaunes, fusibles à 191-192°, peu solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le *chlorhydrate* est si peu stable, qu'il perd une partie de son acide au contact de l'air.

3° *Trinitroxylidine,* $C^{16}H^8(AzO^4)^3Az$.

Obtenue par Krell en faisant bouillir assez longtemps la diméthylxylidine avec l'acide azotique bouillant.

Écailles jaunes, fusibles à 115°.

1. Fittig, Ahrens et Mattheides, *Liebig's Ann. der Ch. und Ph.*, 147, 18 et 22.

Méthylxylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az = (C^2H^2)(C^{16}H^8)AzH^3$.
Atom. . . $C^9H^{13}Az = C^8H^9.Az(CH^3)$.

Elle prend naissance, en petite quantité, suivant Hofmann, lorsqu'on chauffe à 220-230° l'iodure de triméthylphénylammonium.

Dans ce cas, elle résulte d'une transposition moléculaire de la diméthyltoluidine. Elle n'a pas été étudiée autrement; elle est d'ailleurs accompagnée de diméthyltoluidine et de diméthylxylidine.

Diméthylxylidines.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}Az = (C^2H^2)^2(C^{16}H^8)AzH^3$.
Atom. . . $C^{10}H^{15}Az = C^8H^9.AzH(CH^3)^2$.

On connaît trois modifications isomériques répondant à ces formules :

1° La première a été obtenue par Hofmann en chauffant à 100°, avec de l'iodure de méthyle, la méthylxylidine.

Liquide incolore, bouillant à 196°,5, non solidifiable à — 10°, ayant pour densité 0,9293.

Cette base s'unit difficilement à l'iodure de méthyle, même à 150°, pour former l'*iodure de triméthylxénylammonium*.

Le *chloroplatinate* cristallise en prismes clinorhombiques.

2° La seconde prend naissance lorsqu'on chauffe la métaxyline brute avec l'iodure de méthyle (Hofmann).

Elle bout à 203° et s'unit aisément à l'iodure de méthyle.

3° La troisième a été observée, comme produit secondaire, dans la préparation de la méthylaniline (Sesemann).

Elle est cristallisée, fond à 87° et distille sans décomposition. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther et donne avec les acides des sels cristallisables.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{15}Az,PtCl^2,HCl,$$

est peu soluble dans l'eau.

C'est une base tertiaire ; car, chauffée avec le bromure d'éthyle, elle fournit un bromure indécomposable par la potasse (Sesemann).

Suivant Baur et Städel, la xylidine commerciale, traitée par l'acide bromhydrique, donne deux sels inégalement solubles dans l'eau. Le moins soluble, qui cristallise en aiguilles, est le *bromhydrate d'α-amido-m-xylène* ($C^{16}H^{11}AzBr$, en atomes

$$C^8H^{11}Az.HBr = C^6H^3(CH^3).(CH^3)AzH^2.$$
$$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 4)$$

Chauffé avec 2 molécules d'alcool méthylique pendant 8 heures, vers 150°, il donne un bromhydrate de diméthylxylidine.

La *diméthylxylidine* ainsi obtenue, en atomes

$$C^6H^3(CH^3)(CH^3).Az(CH^3)^2,$$

est un liquide incolore, bouillant à 203-205°.

Le deuxième bromhydrate (α-amido-o-xylène ?) fournit, dans les mêmes conditions, un dérivé diméthylé, qui bout à 200-202°.

Triméthylxylidine.

L'iodure de cette base,

$$(C^2H^2)^3(C^{16}H^8)AzH^4I,$$

a été préparé par Hofmann en faisant réagir l'iodure de méthyle sur la diméthylxylidine.

Phénylxylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az = (C^{16}H^8)(C^{12}H^4)AzH^3$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az = C^8H^9.AzH(C^6H^5)$.

Elle a été préparée par Girard et Vogt, en chauffant à 280-300° un mélange de xylidine et de chlorhydrate d'aniline.

Elle se présente sous forme d'un amas de cristaux radiés, fusibles à 52°, solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, les huiles légères de pétrole. Elle bout à 278-282°, sous la pression de 0m,485 de mercure, et à 175°, sous celle de 0m,015.

Le *chlorhydrate* ne peut être obtenu que dans des liqueurs anhydres. Le meilleur procédé d'obtention consiste à faire passer du gaz chlorhydrique sec dans une solution benzinique de la base.

Tolylxylidine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az = (C^{14}H^6)(C^{16}H^8)AzH^3$.
Atom. . . $C^{15}H^{17}Az = C^8H^9.AzH(C^7H^7)$.

Syn. : *Crésyl-xylidine.*

Ce composé, qui se prépare comme le précédent, cristallise facilement, soit par dissolution, soit par fusion. Il se dépose dans l'alcool sous forme de longues aiguilles, soyeuses, incolores, légères, rappelant le sulfate de quinine ; par fusion, il est en lamelles allongées, qui se colorent peu à peu.

Il fond à 70° et bout à 194°, dans le vide, et, sous une pression de 0m,487, à 298-302° (Vogt et Girard).

Dixylylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{19}Az = (C^{16}H^{8})^{2}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{16}H^{19}Az = AzH(C^{8}H^{8})^{2}$.

Lorsqu'on chauffe à 280-300° la xylidine avec du chlorhydrate de xylidine, on obtient deux corps isomériques, l'un liquide, l'autre solide. On les sépare en refroidissant fortement la masse, transformant plusieurs fois les deux portions en chlorhydrates, puis recommençant l'action du froid.

Le corps solide est sous forme de cristaux soyeux, enchevêtrés, fusibles à 162°. Comme son isomère liquide, il bout vers 305°, et dans le vide au voisinage de 205° (Vogt et Girard).

Enfin, parmi les dérivés de la xylidine, on a encore signalé :

1° Un *acide xylylcarbamique*, $C^{22}H^{15}AzO^{4}$, en atomes

$$C^{11}H^{15}AzO^{2} = AzH(C^{8}H^{9}).CO^{2},C^{2}H^{5}.$$

Résulte de l'action de l'éther chloroformique sur la xylidine.

Aiguilles fusibles, à 58°, donnant à la distillation avec de l'anhydride phosphorique :

2° Le *xylylisocyanate*, $C^{18}H^{9}AzO^{2}$, en atomes

$$C^{9}H^{9}AzO = CO,Az.C^{8}H^{9},$$

corps liquide, bouillant à 200° (Hofmann).

3° *Une combinaison de xylidine et de chloral*, $C^{36}H^{21}Cl^{3}Az^{2}$, en atomes

$$C^{18}H^{21}Az^{2}Cl^{8} = CCl^{2},CH(AzH.C^{8}H^{9})^{2}.$$

Elle cristallise en fines aiguilles, fusibles à 95-99°, peu solubles dans l'alcool, facilement solubles dans l'éther (Wallach).

Transformation des xylidines en amidotriméthylbenzines.

Chauffées à 300-320°, à l'état de chlorhydrates, avec de l'alcool méthylique, les xylidines se transforment en *amidotriméthylbenzines*.

L'o-xylidine (1 : 2 : 4) fournit principalement de la pseudo-cumidine $C^{18}H^{18}Az$, en atomes

$$C^{9}H^{13}Az = C^{6}H^{2}(CH^{3})(CH^{3})(CH^{3})(AzH^{2}).$$

$$(CH^{3} : CH^{3} : CH^{3} : AzH^{2} = 1 : 2 : 5 : 4)$$

L'o-xylidine (1 : 2 : 3) donne une amidotriméthylbenzine liquide, bouillant vers 240°, dont l'acéto-dérivé fond au-dessus de 180°.

L'α-m-xylidine (1 : 3 : 4) et la m-xylidine (1 : 3 : 2) engendrent la *mésidine*, $C^{18}H^{13}Az$, en atomes

$$C^6H^2(CH^3)(CH^3)(CH^3)(AzH^2)$$
$$(CH^3 : CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 5 : 4)$$

La xylidine symétrique (1 : 3 : 5) donne une *isocumidine* solide, bouillant à 265°, dont l'acéto-dérivé fond à 163-164°; le cuménol correspondant fond à 98-99°.

Enfin, la p-xylidine donne naissance à une *cumidine solide*, $C^{18}H^{13}Az$, en atomes

$$C^9H^{13}Az = C^6H^2(CH^3)(CH^3)(CH^3)(AzH^2)$$
$$(CH^3 : CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 4 : 5 : 6)$$

(Nötling et Forel).

AMIDO-ÉTHYLBENZINES

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{16}H^{11}Az = C^{12}H^4(C^4H^4)AzH^3. \\ \text{Atom.} \ldots & C^8H^{11}Az = C^2H^5.C^6H^4.AzH^2. \end{cases}$$

Beilstein et Kuhlberg ont découvert deux corps isomères répondant à cette formule, et isomériques avec les xylidines.

1° ORTHO-AMIDO-ÉTHYLBENZINE.

Obtenue par réduction de l'o-nitro-éthylbenzine.

Elle est liquide, bout à 210-211°; sa densité à 22° est égale à 0,983.

Le *nitrate* a pour formule :

$$C^{16}H^{11}Az.AzO^6H.$$

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{16}H^{11}Az),$$

bout à 304-305°. Il est plus soluble que celui du dérivé *para*.

2° PARA-AMIDO-ÉTHYLBENZINE.

On l'obtient, comme la précédente, en réduisant la p-nitro-éthylbenzine (B. et K.). Hofmann l'a préparée en chauffant à 300-330° le chlorhydrate d'éthylaniline.

Liquide bouillant à 213-214°, ayant pour densité 0,975 à 22°.

On a décrit le *chlorhydrate*, le *chloroplatinate*, l'*azotate*, le *sulfate*, dernier sel qui est caractérisé par sa solubilité dans l'eau.

En chauffant l'amido-éthylbenzine avec l'éther méthyliodhydrique, Hofmann a préparé l'*iodure de triméthyl-amido-éthylbenzine*, $C^{22}H^{18}AzI$, en atomes

$$C^{11}H^{18}AzI = C^8H^9,Az(CH^3)^3I.$$

L'*acétyl-amido-éthylbenzine*, $C^4H^2O^2(C^{16}H^{11}Az)$, en atomes

$$C^{10}H^{13}AzO = C^8H^9,AzH(C^2H^3O),$$

est en aiguilles, fusibles à 94°, bouillant à 315-317°.

TOLYLMÉTHYLAMINES.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{16}H^{11}Az = (C^{14}H^6)(C^2H^2)AzH^3. \\ \text{Atom.} \ldots & C^8H^{11}Az = CH^3.C^6H^4.CH^2.AzH^2. \end{cases}$$

Il existe deux isomères répondant à ces formules : la première est probablement une méta-tolylméthylamine, la seconde un dérivé *para*.

1° MÉTA-TOLYLMÉTHYLAMINES.

Elle prend naissance, en même temps que la di et la tritolylméthylamine, lorsqu'on chauffe en vase clos, vers 116°, avec de l'ammoniaque alcoolique, le chlorure de tolyle, $C^{16}H^9Cl$, en atomes

$$C^8H^9Cl = CH^3,C^6H^4CH^2Cl.$$

Le contenu des tubes est filtré et la masse saline est épuisée par l'alcool absolu. La solution alcoolique, à l'évaporation, fournit de la tritolylméthylamine oléagineuse par une affusion d'eau. Quant au résidu salin, il cède à l'eau du sel ammoniac, du chlorhydrate de ditolyl et de tolylméthylamine, tandis que de la tritolyméthylamine reste insoluble.

Les eaux mères contenant les deux chlorhydrates étant évaporées, puis additionnées de potasse, il se sépare un liquide huileux qui laisse passer vers 210° la tolylméthylamine, la ditolylméthylamine restant dans le résidu.

Ainsi préparée, la tolylméthylamine est un liquide bouillant à 196°, plus léger que l'eau, possédant une odeur qui rappelle celle de la saumure de harengs ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa réaction est très alcaline, à la manière de la benzylamine. Elle attire l'acide carbonique de l'air et la solution alcoolique précipite beaucoup de sels métalliques.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl,$$

est en aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 185°,

Le *chloroplatinate* est en lamelles brillantes, d'un jaune d'or, ayant pour formule $C^{16}H^{11}Az,HCl,PtCl^2$.

Le *chloromercurate* se présente sous forme de cristaux incolores.

Ditolylméthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{19}Az = [(C^{14}H^6)(C^2H^2)]^2AzH^3$.
Atom. . . $C^{16}H^{19}Az = (CH^3.C^6H^4.CH^2)^2.AzH$.

Le chlorhydrate de cette base, accompagné du précédent, se trouve dans la solution aqueuse du produit brut de la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de tolyle ; il cristallise en premier lieu, par la concentration de cette solution.

Ce sel, après purification, est en aiguilles légères, fusibles à 198°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Le *bromhydrate* cristallise en aiguilles blanches, fondant à 195-196°.

Quant à la base libre, c'est une huile jaunâtre, alcaline, d'une odeur de saumure de harengs, plus légère que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; chauffée graduellement, elle se décompose un peu au-dessus de son produit de fusion, c'est-à-dire au-dessus de 200°.

Tritolylméthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{27}Az = [(C^{14}H^6)(C^2H^2)]^3AzH^3$.
Atom. . . $C^{24}H^{27}Az = (CH^3.C^6H^4.CH^2)^3.Az$.

On transforme la base brute en chlorhydrate, qu'on lave à l'eau et à l'éther et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ce sel, décomposé par la potasse, fournit un liquide huileux plus léger que l'eau, d'une odeur caractéristique, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, décomposable à la distillation.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{48}H^{27}Az,HCl,$$

se présente sous forme d'aiguilles déliées, blanches, fusibles à 212° (Pieper), à 203-204° (Jannasch). Il est soluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{48}H^{27}Az.HCl,PtCl^2,$$

s'obtient facilement en croûtes jaunes, cristallines.

La tritolylméthylamine est décomposée par l'eau bromée en aldéhyde toluique et bromhydrate de ditolylméthylamine :

$$C^{48}H^{27}Az + H^2O^2 + Br^2 = C^{16}H^8O^2 + C^{32}H^{19}Az,HBr + HBr.$$

Chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique, le chlorhydrate de tritolylméthylamine se dédouble en chlorure de xylyle et chlorhydrate de ditolylméthylamine :

$$C^{48}H^{27}Az,HCl + HCl = C^{16}H^9Cl + C^{32}H^{19}Az,HCl.$$

L'*azotate*,

$$C^{48}H^{27}Az.AzHO^6,$$

fond à 122° (Jannasch).

PHÉNYLMÉTHYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az = C^{12}H^4(C^4H^7Az)$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az = C^6H^5.CH^2.CH^2.AzH^2$.

Elle prend naissance :

1° Lorsqu'on traite par le zinc et l'acide chlorhydrique une solution alcoolique de cyanure de benzyle, $C^{16}H^7Az$ (Bernthsen, Spica) :

$$C^{16}H^7Az + 2H^2 = C^{16}H^{11}Az.$$

2° Dans la réduction de l'amygdaline (Fileti, Piccini), ou de l'hydrocyanobenzaldéhyde (F. et P.).

Cette base est liquide et bout à 195° ; elle est assez soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle attire l'acide carbonique de l'air.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl,$$

cristallise dans l'alcool en tables fusibles à 217° (F.). Chauffé à l'ébullition, il donne une petite quantité d'un liquide huileux, qui n'est autre chose que le styrol, $C^{16}H^8$. En même temps que le styrol, il se sublime une masse cristalline. dont la solution aqueuse chaude laisse déposer par le refroidissement des cristaux fusibles à 265°, constituant le *chlorhydrate de diphényldiéthylamine* :

$$C^{32}H^{19}Az,HCl = (C^{12}H^4)^2(C^4H^4)^2AzH^5.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{11}Az,HCl,PtCl^2,$$

ne se dissout qu'en petite quantité dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud.

Le *carbonate* fond à 87-88° (Spica), à 101-102° (F. et P.).

Éthylphényléthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}Az = (C^4H^4)(C^{16}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{15}Az = C^8H^9.AzH(C^2H^5)$.

Le chlorhydrate de cette base se précipite lorsqu'on verse du bromure d'éthyle dans une solution chloroformique de phényléthylamine (Bernthsen). Ce sel cristallise en grosses tablettes solubles dans l'alcool.

La base libre cristallise en lamelles.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{20}H^{15}Az,HCl,PtCl^2.$$

Diphényléthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{19}Az = (C^{16}H^8)^2\ AzH^3$.
Atom. . . $C^{16}H^{19}Az = AzH(C^8H^9)^2$.

Elle prend naissance, en même temps que la mono et la triphényléthylamine, lorsqu'on traite le cyanure de benzyle par l'hydrogène naissant. Le chlorhydrate apparait dans la distillation sèche du chlorhydrate de phényléthylamine :

$$2C^{16}H^{11}Az,HCl = AzH^4Cl + C^{28}H^{19}Az,HCl.$$

La diphényléthylamine est un liquide qui bout, sous la pression ordinaire, au-dessus de 360°, et à 335-337° sous celle de 0m,603 (Spica). Elle est fort peu soluble dans l'eau.

Le *chlorhydrate* est sous forme d'écailles brillantes, fusibles à 260° (S.), à 265° (F. et P.), solubles dans 100 parties d'eau à 14°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{19}Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en prismes orangés.

Triphényléthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{27}Az = (C^{16}H^8)^3AzH^3$.
Atom. . . $C^{24}H^{27}Az = Az(C^8H^9)^3$.

Elle se forme en même temps que les deux précédentes. Pour l'isoler, on précipite par l'éther la solution alcoolique des chlorhydrates des trois bases : le

chlorhydrate de la base secondaire se dépose en premier lieu, puis celui de la base tertiaire en dernier lieu.

Liquide huileux, fort peu soluble dans l'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{48}H^{27}Az.HCl,$$

est en longues aiguilles, fusibles à 137-138° (Spica).

II

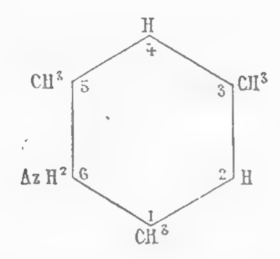
BASES $C^{18}H^{13}Az$.

Trois bases répondent à cette formule, la mésidine, la pseudo-cumidine et la cumidine.

MÉSIDINE

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az = (C^{18}H^{10})AzH^3$.
Atom. . . $C^9H^{13}Az = (CH^3)^3.C^6H^2.AzH^2$.

Syn. : *Amidomésitylène.*



On l'obtient en réduisant le nitromésitylène (Fittig et Storer); ou encore, en chauffant à 325° l'iodure de triméthylaniline (Hofmann) :

$$(C^2H^2)^3(C^{12}H^4)AzH^4I = (C^{18}H^{10})AzH^3.HI.$$

Le nitromésitylène ne se réduit que lentement lorsqu'on l'attaque à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique ; étendue d'eau et traitée par l'acide sulfhydrique, la liqueur fournit à l'évaporation des cristaux, dont le soluté donne avec l'ammoniaque des gouttelettes oléagineuses, constituant la mésidine.

Cette base liquide bout à 229-230° (Ladenburg), à 227° (Biedermann, Ledoux); sa densité est égale à 0,9633 (Hofmann).

Elle est soluble dans l'alcool et ne se solidifie pas à zéro.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{13}Az,HCl,$$

cristallise, par évaporation lente de sa dissolution aqueuse, en prismes incolores, transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel double stanneux*,

$$C^{18}H^{13}Az,HCl,SnCl,$$

est en aiguilles incolores, peu solubles, décomposables par l'eau.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{18}H^{13}Az,HCl,PtCl^2.$$

Il est à peine soluble dans l'eau, même à chaud.

L'*oxalate*,

$$2(C^{18}H^{13}Az),C^4H^2O^8,$$

est un précipité cristallin, blanc, peu soluble dans l'eau, qu'on obtient par le mélange de solutions alcooliques de base et d'acide oxalique. C'est un mélange de sel neutre et de sel acide.

Pour obtenir le sel neutre pur, il faut traiter le clorhydrate de mésidine, en solution aqueuse, par l'oxalate neutre d'ammoniaque : le sel se sépare en lamelles incolores, brillantes. Sa solution aqueuse, bouillante, ne le laisse déposer ni par le refroidissement, ni par l'évaporation; dans ce dernier cas, il reste un résidu amorphe, soluble dans l'eau, mais dont la solution ne laisse pas déposer de mésidine par l'addition d'ammoniaque (Fittig et Storer).

L'*azotate* est un sel peu soluble, d'une grande beauté (Ledoux).

La base d'Hofmann, obtenue par la transformation isomérique de l'iodure de triméthylphénylammonium, est identique avec la mésidine, car ces deux corps ont la même odeur, le même point d'ébullition. L'un et l'autre donnent une belle matière colorante rouge par le sublimé, en présence de l'aniline, mais non seules. Cette matière colorante constitue sans doute un homologue de la rosaniline, à moins qu'elle ne soit identique avec cette dernière, par suite de l'oxydation de plusieurs groupes méthyliques.

Nitromésidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az.$
Atom. . . $C^9H^{10}(AzO^2).AzH^2.$

Ce dérivé prend naissance :

1° Lorsqu'on réduit partiellement le dinitromésitylène par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium (Maule).

2° En saponifiant par l'acide chlorhydrique, à 150°, l'*acétomésidine nitrée*,

$$C^4H^2O^2[C^{18}H^{12}(AzO^4)Az].$$

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes d'or, fusibles à 73-74°. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, inattaquable par la lessive de soude. Le nitrite d'éthyle la transforme en nitromésitylène.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{12}(AzO^4).Az.HCl,$$

est en aiguilles incolores, décomposables par l'eau.

Le *chloroplatinate* est un sel jaune, ayant pour formule :

$$C^{28}H^{12}(AzO^4Az,HCl,PtCl^2.$$

Le *phosphate*,

$$[C^{18}H^{12}(AzO^4)Az]^3PhH^3O^8,$$

cristallise en lamelles orangées (Maule).

Dinitromésidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}(AzO^4)^2Az.$
Atom. . . $C^9H^{11}(AzO^2)^2Az = C^9H^9(AzO^2)^2.AzH.$

Dérivé obtenu par Fittig au moyen du trinitromésitylène et d'une solution alcoolique de sulfure d'ammonium; par Ladenburg, en traitant l'acétylnitromésidine par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Cette base dinitrée est en aiguilles brillantes, fusibles à 193-195°, assez solubles dans l'alcool, que le nitrate d'éthyle ramène à l'état de dinitromésitylène.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et s'unit aux acides forts, mais ces combinaisons sont décomposables par l'eau.

Diméthylmésidine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{17}Az = (C^2H^2)^2(C^{18}H^{10})AzH^3.$
Atom. . . $C^{11}H^{17}Az = C^9H^{11}.Az(CH^3)^2.$

Résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur la mésidine (Hofmann).

Liquide bouillant à 213°, ayant pour densité 0,9076, ne se combinant pas encore à l'iodure de méthyle à la température de 150°.

Acétylmésidine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{15}AzO^{2} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{18}H^{13}Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{15}AzO = C^{9}H^{11}.AzH(C^{2}H^{3}O)$.

On fait bouillir pendant longtemps la mésidine avec de l'acide acétique cristallisable.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, fusibles à 216°. Traitée par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide ordinaire, elle se transforme en *acétylnitromésidine*, corps qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 191°, assez solubles dans l'alcool bouillant.

L'*acétyldinitromésidine*, $C^{12}H^{13}Az^{3}O^{10}$, en atomes

$$C^{22}H^{13}Az^{3}O^{5} = C^{9}H^{9}(AzO^{2})^{2}.AzH(C^{2}H^{3}O),$$

s'obtient en dissolvant l'acétylnitromésidine dans 1 partie d'acide nitrique fumant, étendu de la moitié de son volume d'acide sulfurique. Elle cristallise en aiguilles fusibles à 275°, solubles dans 20 parties d'alcool bouillant. Chauffée en vase clos, à 160°, avec de l'acide chlorhydrique fumant, elle se dédouble en acide acétique et en dinitromésidine.

Acide amidomésitylène-sulfoné.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az.S^{2}O^{6} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{13}Az.SO^{3} + H^{2}O = AzH^{2}.C^{6}H(CH^{3})^{3}.SO^{3}H + H^{2}O$.

Syn. : *Acide amidomésitylène-sulfureux.*

Pour le préparer, on dissout l'acide nitromésitylène-sulfoné dans l'ammoniaque concentrée, on sature par un courant d'hydrogène sulfuré et on évapore à sec; on reprend le résidu par l'eau bouillante, on filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique : par le refroidissement, il se dépose des aiguilles cristallines, qu'on purifie par décoloration et par cristallisation (H. Rose).

L'acide amidomésitylène-sulfoné cristallise en aiguilles soyeuses, incolores, mais se colorant à l'air. Par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, il se dépose en prismes réguliers, à facettes terminales, qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation, eau qu'ils perdent sous la cloche sulfurique. Il est peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'alcool bouillant. Il se décompose vers 200°.

Il ne se combine pas avec l'acide chlorhydrique. Ses sels sont solubles et cristallisables, mais leurs solutions s'altèrent par la concentration.

Le *sel de baryum*,

$$C^{18}H^{12}AzBa,S^{2}O^{6},$$

est en petits mamelons jaunâtres, anhydres, assez solubles dans l'eau froide.

Le *sel de magnésium*,

$$C^{18}H^{12}MgAz.S^{2}O^{6} + 3Aq,$$

est en cristaux jaunâtres, durs, transparents.

Le *sel de zinc*,

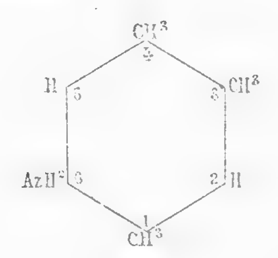
$$C^{18}H^{12}ZnAz,S^{2}O^{6} + 5Aq,$$

cristallise en beaux cristaux, qui retiennent 5 équivalents d'eau, tandis que le *sel de plomb* n'en retient qu'un seul, et que le *sel d'argent*, peu soluble, est anhydre (H. Rose).

PSEUDOCUMIDINE

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az$.
Atom. . . $C^{9}H^{13}Az = (CH^{3})^{3}.C^{6}H^{2}.AzH^{2}$.

Syn. : *Amido-α-triméthylbenzol.*



Pour préparer ce corps, on prend pour point de départ le pseudocumène, qu'on nitre avec de l'acide azotique fumant; en lavant le produit brut de la réaction à l'eau et à l'ammoniaque, on obtient des aiguilles jaunes, fusibles à 71°, bouillant sans décomposition à 265°. En attaquant ce corps par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure double

$$C^{18}H^{13}Az,HCl,SnCl,$$

dont on retire le chlorhydrate par l'acide sulfhydrique.

La pseudocumidine cristallise dans l'eau en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 62°.

Le *chlorhydrate* est en longues aiguilles, solubles dans l'eau.

Le *sulfate* et l'*oxalate* cristallisent également en aiguilles.

DÉRIVÉS DE LA PSEUDOCUMIDINE.

Nitro-pseudocumidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^9H^{12}(AzO^2)Az$.

Obtenue par Fittig et Laubigner en réduisant le trinitro-pseudocumène par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium.

Aiguilles jaunes d'or, fusibles à 137°, solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{12}(AzO^4)Az,HCl,$$

est en tablettes quadrangulaires, peu solubles dans l'eau.

Le *sulfate*,

$$[C^{18}H^{12}(AzO^4)Az]^2S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

est en lamelles peu solubles dans l'eau froide.

Dinitro-pseudocumidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^9H^{11}(AzO^2)^2Az = C^6H(CH^3)^3(AzO^2)^2AzH^2$.

D'après Auwers, la pseudocumidine nitrée donne avec l'anhydride acétique l'*acéto-pseudocumide nitré*, $C^4H^2O^2[C^{18}H^{11}(AzO^4)Az]$; en atomes,

$$C^6H(CH^3)^3(AzO^2).AzH(C^2H^3O),$$
$$(AzO^2 : (AzHOC^2H^3) = 5 : 6).$$

Traité par un mélange d'acides nitrique et sulfurique, ce composé donne un dérivé dinitré qui fond à 280°. Ce dernier corps, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, puis, traité par l'eau, fournit la dinitropseudocumidine, fusible à 183°.

En réduisant cette base par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient un corps incolore, que l'air et les oxydants colorent en violet.

En réduisant par le même procédé l'acétodinitro-pseudocumidine, on obtient le chlorhydrate d'une nouvelle base, sans doute l'*amido-pseudocumylène-éthénylamidine*, qu'on isole en passant par le sel platinique et en décomposant

le chlorhydrate par la potasse. Elle se présente sous forme de cristaux fusibles vers 215°, et contenant deux molécules d'eau (Auwers).

Phtalo-pseudocumidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^2O^4(C^{18}H^{13})Az$.
Atom. . . $C^6H^2(CH^3)^3Az : C^8H^4O^2$.

Lorsqu'on chauffe au réfrigérant ascendant la pseudocumidine avec l'anhydrine phtalique, la réaction est assez énergique; il y a formation d'eau, qui entraîne une partie de la base, qu'on doit employer en excès. A la masse brunâtre qui résulte de cette opération, on ajoute un égal volume d'alcool. On obtient des cristaux rhomboédriques, fusibles à 148°, distillant sans décomposition vers 360°.

La phtalo-pseudocumidine est peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique bouillant.

Chauffée avec une solution alcoolique d'ammoniaque, elle engendre une base, fusible vers 218°, la *phtalo-pseudocumidamide*. La méthylamine donne une base analogue, qui fond vers 215°, mais en se décomposant, comme la précédente du reste; la di et la triméthylamine n'ont pas d'action.

Chauffée pendant une demi-heure avec la potasse alcoolique, elle se transforme en *acide phtalo-pseudocumidique*, en atomes

$$C^6H^4 \begin{cases} CO.AzH.C^6H^2(CH^3)^3 \\ CO.OH, \end{cases}$$

qui cristallise en fines aiguilles, fondant à 179°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique.

Benzo-pseudocumidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^4O^2(C^{18}H^{13}Az)$.
Atom. . . $C^6H^5.CO.C^6H(CH^3)^3.AzH^2$.

En chauffant au bain d'huile, vers 175-180°, pendant huit heures environ, 75 parties de phtalo-pseudocumidine avec 40 parties de chlorure de benzoyle, et quelques grammes de chlorure de zinc, on obtient un corps qui se dépose d'une solution acétique en cristaux fusibles à 181°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé pendant un quart d'heure avec la potasse alcoolique, ce corps se transforme en un composé analogue à l'acide phtalanilique, l'*acide phtalo-benzo-pseudocuminique*.

La base correspondante, la *benzo-pseudocumidine*, s'obtient en le chauffant pendant longtemps en tubes scellés avec de la potasse alcoolique. Il vaut mieux

chauffer en tubes scellés la phtalo-benzocumidine avec de l'acide chlorhydrique, ou la traiter par l'acide sulfurique, qui réagit déjà à froid. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 150°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. C'est une base primaire, dont les sels sont cristallisables.

Avec cette base et le chlorure de benzyle on obtient un dérivé, fusible à 227°, soluble dans l'acide acétique glacial. En réagissant sur le sulfate de la base, le nitrite de sodium dégage de l'azote et le phénol correspondant se dépose en feuillets brillants, fusibles à 187°.

Nötling et Baumann ont préparé quelques autres dérivés de la pseudocumidine, notamment les suivants :

1° L'*acétocumidine*, $C^4H^2O^2(C^{18}H^{13}Az)$, qu'on obtient en faisant bouillir l'amine avec l'acide acétique cristallisable.

Aiguilles incolores, fusibles à 161°, solubles dans l'alcool.

2° Le *diazo-amidocumène*, $C^{36}H^{23}Az^3$, en atomes

$$C^6H^2(CH^3)^3.Az : Az.AzH.C^6H^2(CH^3)^3,$$

qui se prépare en dissolvant 10 grammes de base dans 18 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 50 grammes d'eau ; on refroidit à la glace et on ajoute 5 grammes de nitrite de sodium.

Le dérivé diazoïque est versé dans une dissolution acétique de 10 grammes de cumidine, additionnés de 12 grammes d'acétate de sodium ; on laisse reposer, on filtre et on fait cristalliser dans l'éther.

Lamelles jaune clair, qui fondent à 130-135°, en se décomposant.

3° L'*amidiazocumène*, $C^{36}H^{23}Az^3$, en atomes

$$C^6H^2(CH^3)^3.Az : Az.C^6H(CH^3)^3(AzH^2),$$

qu'on obtient en chauffant pendant quatre heures, à 60-80°, 20 grammes du corps précédent avec 40 grammes de cumidine et 13 grammes de chlorhydrate de cumidine ; on sature par un alcali et on entraîne l'amine par la vapeur d'eau. Le résidu, dissous dans l'éther, est précipité par un courant d'acide chlorhydrique, ce qui fournit un sel jaune orangé, peu stable, se dissolvant en jaune brun dans le phénol.

La base libre cristallise dans l'alcool en lamelles orangées, fondant à 138-139° ; les agents réducteurs la dédoublent en cumidine et diamidocumène, la première étant entraînée par la vapeur d'eau.

Le *diamidocumène*, purifié par sublimation, cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 90-92°.

Le *chlorhydrate de diamidocumène*,

$$C^{18}H^{10}(AzH^2)^2, 2HCl,$$

dégage de l'acide chlorhydrique lorqu'on le chauffe avec l'aldéhyde benzoïque (réaction des o-diamines).

3° L'*amido-tétraméthylbenzine*, $C^{20}H^{15}Az$, en atomes

$$C^6H(CH^3)^4(AzH^2)$$
$$[CH^3 : CH^3 : CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6].$$

On chauffe pendant dix heures à 200°, puis pendant dix à douze heures à 300°, du chlorhydrate de mésidine ou de cumidine, avec une molécule d'alcool méthylique.

L'*amido-tétraméthylbenzine* ou *isoduridine* est une base primaire, bouillant à 250° sous la pression de 0,74; elle se solidifie dans un mélange réfrigérant.

Le *chlorhydrate* cristallise en petits prismes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le *dérivé acétylé*, $C^4H^2O^2(C^{20}H^{15}Az)$, cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 210-211°, solubles dans l'alcool (Nötling et Baumann).

PSEUDO-CUMIDINE

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^{13}Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^9H^{13}Az = (CH^3)^3.C^6H^2.AzH^2. \end{cases}$$

$$(CH^3 : CH^3 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 5).$$

On nitre le dérivé acétylé de la pseudocumidine ordinaire (1 : 3 : 4 : 6) et on transforme le corps obtenu en nitrocumène par les méthodes ordinaires (Edler).

L'*acéto-pseudocumidine* se dépose de l'alcool chaud en aiguilles incolores, fusibles à 161°.

Son *dérivé nitré*, $C^4H^2O^2[C^{18}H^{12}(AzO^4)Az]$, en atomes

$$C^6H(CH^3)(CH^3)(CH^3)(AzO^2),AzH,C^2H^3O),$$
$$(1 : 3 : 4 : 5 : 6)$$

cristallise en prismes jaunâtres, fusibles à 193-194°, solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther.

La *nitro-pseudocumidine correspondante*,

$$CH^3 : CH^3 : CH^3 : AzO^2 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 5 : 6),$$

est en aiguilles d'un rouge clair, solubles dans l'éther, fusibles à 46-47°.

Le *nitro-pseudocumène*,

$$(CH^3 : CH^3 : CH^3 : AzO^2 = 1 : 3 : 4 : 5),$$

est entraîné dans un courant de vapeur d'eau, sous forme d'une huile jaunâtre. Il cristallise en prismes volumineux, fusibles à 20°.

En réduisant ce dérivé nitré par le fer, on obtient la nouvelle pseudocumidine.

Elle fond à 36° et se volatilise facilement dans la vapeur d'eau.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles enchevêtrées.

Le *nitrate* cristallise en lamelles brillantes. Il est beaucoup plus soluble que le sel correspondant de la pseudocumidine ordinaire.

Le *sulfate* est en prismes peu solubles dans l'eau.

L'*oxalate*, qui est également peu soluble, est en lamelles volumineuses, incolores (Edler).

CUMIDINE

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az$.
Atom. . . $C^9H^{13}Az = C^3H^7.C^6H^4.AzH^2$.

Syn. : *Amido-isopropylbenzol.*

Elle a été préparée par Nicholson en réduisant par l'hydrogène naissant le nitrocumène, $C^{18}H^{12}(AzO^4)$, en atomes

$$C^9H^{12}(AzO^2) = C^3H^7.C^6H^4(AzO^2).$$

Liquide susceptible de se solidifier en masses tabulaires, bouillant à 225°, ayant pour densité 0,9526, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, le sulfure de carbone, les huiles grasses, à peine soluble dans l'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{13}Az,HCl,$$

L'*azotate*,

$$C^{18}H^{13}Az,AzO^6H,$$

Le *sulfate*,

$$(C^{18}H^{13}Az)^2,S^2H^2O^8,$$

sont solubles à la fois dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{13}Az,HCl,PtCl^2,$$

est en aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool ; le soluté alcoolique, après

quelque temps, laisse déposer des gouttelettes huileuses, rouges, qui se concrètent en cristaux de même couleur.

Le *cyanide* (*cyanocumidine*),

$$(C^{18}H^{13}Az)^2,C^4Az^2.$$

se prépare en faisant passer du cyanogène dans une dissolution alcoolique de cumidine. Il cristallise en longues aiguilles. Son chlorhydrate est à peine soluble dans l'eau (Hofmann).

Nitrocumidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az.$
Atom. . . $C^9H^{12}(AzO^2)Az.$

Obtenue par Cahours en réduisant le dinitrocumène par le sulfhydrate d'ammonium.

Elle est en écailles cristallines jaunes, fondant au-dessus de 100°, pour se solidifier par le refroidissement en une masse formée d'aiguilles radiées; elle ne peut être distillée sans décomposition partielle.

Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Bien que sa réaction alcaline soit peu prononcée, elle neutralise complètement les acides énergiques.

Le brome la transforme en un dérivé dénué de propriétés alcalines, cristallisable.

Le chlorure de benzoyle est sans action sur elle à la température ordinaire; vers 60°, il se manifeste une vive réaction, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un dérivé nitro-benzoylé, qui cristallise en belles aiguilles neigeuses.

Le *chlorhydrate de nitrocumidine*,

$$C^{18}H^{12}(AzO^4)Az.HCl + H^2O^2,$$

se dépose en aiguilles incolores, soyeuses, par le refroidissement lent d'une solution saturée.

Le *chloroplatinate* cristallise en aiguilles d'un jaune orangé, fort altérables.

L'*azotate* est en aiguilles d'un blanc éclatant, qui présentent l'aspect de l'amiante.

Le *sulfate*,

$$(C^{18}H^{12}(AzO^4)Az)^2S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

se dépose en longs prismes bouillants, lorsqu'on laisse refroidir très lentement une solution saturée de nitrocumidine dans l'acide sulfurique étendu.

L'*oxalate* affecte la forme de fines aiguilles (Cahours).

Tous ces sels, humides ou en dissolution, s'altèrent promptement, en prenant une teinte d'un bleu verdâtre.

CUMIDINES ISOMÉRIQUES.

Hofmann et Martins ont signalé l'existence d'une cumidine isomère ou identique avec l'une des précédentes, en chauffant le chlorhydrate d'aniline vers 300°, pendant 8 à 10 heures, avec de l'alcool méthylique. Les produits complexes de la réaction sont traités par une solution concentrée de soude et les liquides huileux, après fractionnement, sont méthylés avec l'iodure de méthyle, les iodures étant purifiés à leur tour par plusieurs cristallisations.

La cumidine ainsi obtenue est un liquide qui passe à la distillation à 225-226°.

Elle s'unit aisément à l'iodure de méthyle et fournit un chloroplatinate cristallisé.

W. Engel a obtenu une nouvelle cumidine en chauffant pendant 24 heures à 250°, sous la pression de vingt atmosphères, un mélange de chlorhydrate de xylidine et d'alcool méthylique. On traite le produit brut de la réaction par l'acide chlorhydrique; après avoir purifié le sel par expression et par cristallisation, on le décompose par la soude et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

On fait bouillir l'amine avec de l'acide acétique cristallisable et on purifie le dérivé acétylé par une série de cristallisations dans l'eau bouillante. Ce dérivé fond à 112°. Distillé avec la potasse caustique, il fournit la base libre à l'état de pureté.

Cette cumidine fond à 223-224°.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'eau, insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

En passant par le dérivé diazoïque, on obtient le *cuménol*, $C^{18}H^{12}O^2$:

$$C^{18}H^{13}Az + H^2O^2 = AzH^3 + C^{18}H^{12}O^2.$$

Le *mononitro-acétocumide*, $C^4H^2O^2[C^{18}H^{12}(AzO^4)Az]$, en atomes

$$C^6H(CH^3)^3(AzO^2)(Az,HCO,CH^3),$$

se prépare en attaquant à froid le dérivé acétylé par 5 à 6 parties d'acide nitrique fumant. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles peu solubles dans l'eau, fusibles à 131°.

Le *dinitro-acétocumide*, $C^4H^2O^2[C^{18}H^{11}(AzO^4)^2Az]$, se prépare avec 20 parties d'acide nitrique fumant. Il cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles fusibles à 204°. L'acide chlorhydrique bouillant le dédouble en acide acétique et en *dinitrocumidine*, $C^{18}H^{11}(AzO^4)^2Az$, corps qui cristallise en fines aiguilles jaunes d'or, fusibles à 78°.

La *monocumylurée*, $C^2AzH(C^{18}H^{15}Az)O^2$, en atomes

$$CO \langle {AzH^2 \atop AzH.C^6H^2(CH^3)^3},$$

se prépare en mélangeant des dissolutions de chlorhydrate de cumidine et de cyanate de potassium. Lorsqu'on la chauffe, elle se décompose, sans fondre, à 227°, avec dégagement d'ammoniaque. Il se sublime en même temps de la *dicumylurée*, corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, fondant au-dessus de 290°.

La *dicumyle-sulfo-urée* se prépare en faisant bouillir pendant trente heures, dans un appareil à reflux, de la cumidine avec un excès de sulfure de carbone. En évaporant l'excès de sulfure et en purifiant le produit par cristallisation dans l'alcool, on obtient des prismes fusibles à 146°, que l'acide chlorhydrique trnsforme à l'ébullition en *cumylsénévol* (Engel).

III

BASES $C^{20}H^{15}Az$.

Trois bases seulement répondent à cette formule, la *cymidine*, la *cumylamine* et la *m-isocumidine*.

CYMIDINE

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}Az$.
{ Atom. . . $C^{10}H^{15}Az = CH^3.C^6H^3(C^3H^7).AzH^2$.

Syn. : *Amido-p-méthylpropylbenzol.*

Barlow a obtenu cette base en réduisant le nitrocymène au moyen du fer et de l'acide acétique. Le liquide distillé est complexe, car il ne se dissout que partiellement dans l'acide chlorhydrique. La partie dissoute, traitée par la soude, fournit une base qui, reprise par l'éther, se présente sous forme d'un liquide huileux, inodore, plus léger que l'eau, bouillant vers 250°, neutre aux réactifs colorés.

Le chlorure de cyanogène paraît former avec elle une base analogue. Avec le chlorure de benzoyle, on obtient un dérivé qui cristallise en petits cristaux.

Le *chlorhydrate de cymidine*,

$$C^{20}H^{15}Az,HCl,$$

se forme lorsqu'on dissout la base dans l'acide chlorhydrique concentré. C'est

un liquide huileux, susceptible de cristalliser, colorant la peau en rouge et le bois de sapin en jaune.

Il est problable que la base de Barlow n'est pas pure et qu'il existe plusieurs bases isomériques, correspondant aux cymènes isomériques prévus par la théorie.

CUMYLAMINE

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{15}Az = C^3H^7.C^6H^4.CH^2.AzH^2$.

Elle prend naissance, en même temps que la di et la tricumylamine, lorsqu'on chauffe à 100° avec de l'ammoniaque alcoolique le chlorure de cumyle, $C^{20}H^{13}Cl$, en atomes

$$C^3H^7,C^6H^4,CH^2Cl.$$

En reprenant par l'eau le produit de la réaction, après avoir chassé l'alcool, la tricumylamine reste indissoute; la solution aqueuse laisse d'abord déposer du chlorhydrate de dicumylamine; puis, le chlorhydrate de cumylamine, qui est plus soluble, cristallise en dernier lieu.

Czumpelik a obtenu la cumylamine en attaquant par le zinc et l'acide chlorhydrique une solution alcoolique de thiocuminamide, $C^{20}H^{13}AzS^2$:

$$C^{20}H^{13}AzS^2 + 2H^2 = H^2S^2 + C^{20}H^{15}Az.$$

Lorsqu'il ne se forme plus d'acide sulfhydrique, on ajoute une lessive de soude, jusqu'à redissolution de l'oxyde de zinc; on décante la couche supérieure et on l'évapore; on reprend le résidu par l'éther, qui s'empare de la base et l'abandonne à l'évaporation sous forme d'une couche huileuse.

La cumylamine est un liquide huileux, bouillant vers 280°, en se décomposant partiellement. A peine soluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle attire l'acide carbonique de l'air, à la manière de la benzylamine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{15}Az,HCl,$$

est un sel cristallin, assez soluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{15}Az,HCl,Pt,Cl^2,$$

est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante.

Diméthylcumylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{19}Az = (C^2H^2)^2C^{20}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{19}Az = C^{10}H^{13}.Az(CH^3)^2$.

Corps qui paraît prendre naissance lorsqu'on attaque la cumylamine par l'éther méthyliodhydrique (Hofmann et Martins).

Dicumylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{27}Az = (C^{20}H^{12})^2AzH^3$.
Atom. . . $C^{20}H^{27}Az = AzH(C^{20}H^{13})^2$.

On a vu plus haut sa préparation.

Le chlorhydrate cristallise en aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool (Rossi).

Tricumylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{60}H^{39}Az = (C^{20}H^{12})^3AzH^3$.
Atom. . . $C^{30}H^{39}Az = (C^{10}H^{13})^3Az$.

Elle cristallise en lamelles rhombiques, fusibles à 81-82° ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud dans l'alcool et dans l'éther. Elle est dépourvue de réaction alcaline.

Le *chlorhydrate* est en aiguilles à peine solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est un sel visqueux, difficilement cristallisable.

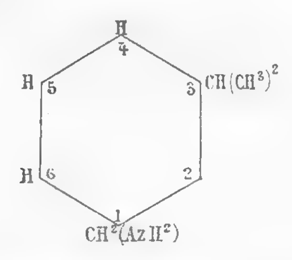
MÉTA-ISOCUMIDINE

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{13}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}Az = C^{10}H^{13}(AzH^2)$.

Le méta-isocymène, retiré par Kelbe de l'huile de résine, fournit un dérivé nitré, $C^{20}H^{13}(AzO^4)$, qui distille entre 255 et 265°, mais en se décomposant. En réduisant ce dérivé par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient la *m-isocymidine*. Si l'on admet avec Kelbe que le m-isocymène a pour formule atomique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH(CH^3)^2, \end{cases}$$

la m-isocymidine pourra être représentée par le schéma suivant :



Après avoir mis la base en liberté par la soude et l'avoir séparée par distillation avec la vapeur d'eau, on la purifie en passant par la combinaison benzoylique, qu'on décompose ensuite à 180° par la potasse alcoolique.

La m-isocymidine est une huile jaunâtre, très réfringente, bouillant à 232-233° ; son odeur rappelle celle de l'aniline ; elle se colore lentement à l'air.

Le *chloroplatinate* est peu stable.

Le *sulfate*,

$$(C^{20}H^{15}Az)^2,S^2H^2O^8,$$

cristalline en lamelles brillantes, peu solubles à froid.

L'*oxalate acide*,

$$C^{20}H^{15}Az,C^4H^2O^8,$$

se dépose par le refroidissement en mamelons cristallins. L'oxalate neutre n'a pu être préparé.

Acétyl-m-isocymidine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2O^2(C^{20}H^{15}Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}.AzH(C^2H^3O)$.

Cristallise en lamelles fusibles à 118°.

Benzoyl-cymidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^4O^2(C^{20}H^{15}Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}.AzH(C^7H^5O)$.

Aiguilles fines, fusibles à 165°.

Elle fournit aisément un dérivé nitré, $C^{14}H^4O^2[C^{20}H^{14}(AzO^4)Az]$, qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fondant à 177°.

Par oxydation, elle se convertit en *acide benzoyl-amidotoluique*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{14}H^9AzO^4),$$

en atomes

$$C^6H^5CH^5CO^2H,AzH,C^7H^5O,$$

qui cristallise dans l'alcool aqueux en petites aiguilles étoilées, fusibles au-dessous de 100°.

Phtalo-m-isocymidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^2O^4(C^{20}H^{15}Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}Az(CO)^2.C^6H^4$.

Obtenue en chauffant la base avec l'anhydride phtalique.

Elle cristallise dans l'alcool bouillant en mamelons formés de fines aiguilles, fusibles à 145°.

Elle donne avec l'acide nitrique un dérivé mononitré, qui cristallise en aiguilles jaunâtres, fondant à 167°, solubles dans l'éther, peu solubles à froid dans l'alcool.

Méta-isothymyl-carbylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{11}H^{13}Az. = C^{10}H^{13}.AzC$.

On la prépare par le procédé d'Hofmann, en attaquant par la potasse alcoolique une dissolution chloroformique de la base.

Liquide incolore, très peu soluble dans l'eau, bouillant à 152-159°, mais en se décomposant. Son odeur, qui rappelle celle de l'anis, devient très désagréable en solution étendue.

Méta-isothymyl-urée.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{16}Az^2O^2 = C^2H(C^{20}H^{15}Az)AzO^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}AzH.CO.AzH^2$.

On la prépare en faisant bouillir du sulfate de cymidine avec un léger excès de cyanate de potassium.

Elle cristallise par le refroidissement en aiguilles feutrées, brillantes, fusibles à 176°, peu solubles dans l'éther, davantage dans l'eau et dans l'alcool.

Diméta-isothymyl-urée.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{28}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{28}Az^2O^3 = CO(AzH.C^{10}H^{13})^2$.

On dissout la cymidine dans l'éther anhydre et on fait passer dans la solution un courant de phosgène ; on évapore l'éther et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant. Elle se dépose par le refroidissement en amas d'aiguilles incolores.

En remplaçant le phosgène par l'éther chloroxycarbonique, on obtient l'*uréthane* correspondante, $C^4H^4(C^{22}H^{15}AzO^4)$, en atomes

$$C^{10}H^{13}AzH,CO,OC^2H^5.$$

Cet éther cristallise en fines aiguilles, fusibles à 229°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Diisothymyl-sulfo-urée.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{28}Az^2S^2$.
Atom. . . $CS(AzH.C^{10}H^{13})^2$.

On chauffe à 100° la cymidine avec du sulfure de carbone, on chasse le dissolvant et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant.

Par le refroidissement, la sulfo-urée se dépose en fines aiguilles, fusibles à 160°.

En chauffant la cymidine avec l'éthyl-sénévol, Kelbe et Worth ont obtenu l'*éthylisothymyl-sulfo-urée*,

$$C^4H^4(C^{22}H^{16}Az^2S^2),$$

sous forme d'une masse gommeuse, que l'oxyde de plomb, en solution alcoolique ammoniacale, transforme en une *guanidine* incristallisable.

Tribenzoyl-isothymyl-éthyl-guanidine.

Formules { Équiv. . . $[C^{14}H^4O^2]^3C^4H^4(C^{22}H^{17}Az^3)$.
Atom. . . $C^7H^5O.AzC \begin{cases} Az(C^{10}H^{13}).C^7H^5O \\ Az(C^2H^5).C^7H^5O. \end{cases}$

On la prépare en traitant la guanidine ci-dessus par le chlorure de benzoyle; on sèche au bain de sable et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles rayonnées, fusibles à 165°.

Nitro-m-isocymidine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{14}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{12}(AzO^2).AzH^2$.

On dédouble à 180°, par l'acide chlorhydrique, la phtalo-nitrocymidine. Dans ces conditions, le dérivé benzoylé n'est pas décomposé.

Liquide oléagineux, volalil avec la vapeur d'eau.

Acide m-isocymidine-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}Az.S^2O^6$.
Atom. . . $C^{10}H^{12}.AzH^2.SO^3H$.

Aiguilles déliées, très solubles, qu'on prépare en attaquant la cymidine par l'acide sulfurique fumant.

Le *sel de baryum* cristallise de sa solution sirupeuse en grandes aiguilles étoilées, fort solubles, devenant anhydres à 100° (Kelbe et Warth).

IV

BASES $C^{22}H^{17}Az$.

Ces bases, qui doivent être nombreuses, sont aussi mal connues actuellement que les précédentes. On a décrit les deux suivantes :

1° AMIO-DAMYLBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{17}Az$.
Atom. . . $C^{11}H^{17}Az = C^5H^{11}.C^6H^4.AzH^2$.

Base obtenue par Hofmann en chauffant à 300-340° le chlorhydrate d'amylamine.

Liquide bouillant à 260-265°, susceptible de donner un chlorhydrate et un chloroplatinate.

Elle se combine à l'iodure de méthyle pour former un iodure de triméthylamido-amylbenzol, $C^{28}H^{24}AzI$, en atomes

$$C^{14}H^{24}AzI = C^5H^{11},C^6H^4,Az(CH^3)^3I.$$

2° AMIDO-PENTAMÉTHYLBENZOL

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{17}Az$.
Atom. . . $C^{11}H^{17}Az = C^{1}(CH^{3})^{5}.AzH^{2}$. (?).

Ce corps paraît se former, avec d'autres bases, lorsqu'on chauffe, vers 330°, l'iodure de triméthylaniline (Hofmann).

CHAPITRE IX

HYDRAZINES AROMATIQUES

$$C^{2n}H^{2n-4}Az^2.$$

Comme les hydrazines de la série grasse, les hydrazines aromatiques sont des composés azoïques qui dérivent de l'ammoniaque et de l'oxyammoniaque : on peut les considérer comme des combinaisons de l'oxyammoniaque avec des dérivés ammoniacaux aromatiques, c'est-à-dire comme résultant de l'union d'un alcali avec l'oxyammoniaque, moins une molécule d'eau. Par exemple, la phénylhydrazine, $C^{12}H^8Az^2$, aura pour équation génératrice :

$$AzH^3O^2 + C^{12}H^7Az - H^2O^2 = C^{12}H^8Az^2 = AzH(C^{12}H^7Az).$$

Dans la théorie atomique, on définit les hydrazines : des composés qui dérivent théoriquement du *diamidogène*, $H^2Az.AzH^2$, par la substitution de radicaux gras ou aromatiques, alcooliques, phénoliques ou acides, à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Ainsi, la phénylhydrazine, $C^6H^8Az^2$, aura pour formule rationnelle :

$$C^6H^8Az^2 = (C^6H^5)HAz,AzH^2.$$

Elle répond à une *hydrazine primaire*, de la formule générale

$$RHAz.AzH^2.$$

Ces dérivés ne présentent pas de cas d'isomérie.

D'après cela, il existe : 1° des *hydrazines secondaires*, qui peuvent être symétriques,

$$RHAz.AzHR ;$$

ou dissymétriques,

$$R^2AzH.AzH^2 ;$$

2° Des *hydrazines tertiaires* ou *quaternaires*, suivant que la substitution porte sur trois ou quatre atomes d'hydrogène.

A la vérité, ces dernières sont encore peu connues. Toutefois, on peut considérer comme hydrazines tertiaires les corps qui résultent de l'union des hydrazines secondaires et des aldéhydes, avec élimination d'eau. Exemple : la *benzylidène-phénylhydrazine*.

Enfin, de même que les ammoniaques composées donnent des produits d'addition appartenant au type ammonium, de même aussi les hydrazines, qui sont des corps incomplets, peuvent fixer une ou deux molécules d'un iodure alcoolique ou d'un acide. Les composés qui appartiennent à la première catégorie sont très nombreux : ce sont les *sels d'hydrazonium*, ou simplement d'*azonium*.

En somme, les hydrazines présentent une grande analogie avec les ammoniaques composées : celles-ci dérivent de l'ammoniaque, celles-là de l'ammoniaque et de l'oxyammoniaque. Ces analogies s'étendent en effet à la plupart de leurs réactions :

1° Elles engendrent de véritables amides par leur union avec les chlorures acides ;

2° Elles peuvent entrer dans la constitution des urées composées ;

3° Elles s'unissent à l'anhydride carbonique et au sulfure de carbone pour former des *acides carbaziques* et *sulfocarbaziques ;*

4° On peut en dériver des corps nitrosés, analogues aux nitrosamines ;

5° Elles se combinent aux corps diazoïques, pour donner naissance à des composés analogues aux corps diazo-amidés.

6° Enfin, par oxydation ménagée, elles engendrent des *tétrazones*, comparables aux corps diazoïques qui dérivent des amines.

Le procédé de préparation des hydrazines de la série grasse, c'est-à-dire la réduction des nitrosamines par le zinc et l'acide acétique, est également applicable à la préparation des hydrazines aromatiques. Par exemple, la nitrosométhylaniline engendre par réduction la méthylphényldrazine, qui constitue une hydrazine secondaire :

$$C^{14}H^8(AzO^2)Az + 2H^2 - H^2O^2 = C^{14}H^8(AzH^2)Az = C^{14}H^{10}Az^2.$$

Généralement, la réduction s'opère au moyen des bisulfites alcalins, employés en excès : il se forme un sel sulfoné de l'hydrazine, qui se décompose à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique, en hydrazine et sulfite acide :

$$C^{12}H^4Az^2,AzO^6H + 2S^2KHO^6 + H^2O^2 = S^2KHO^8 + AzO^6H + C^{12}H^6Az^2,S^2KHO^6 ;$$
$$C^{12}H^6Az^2;S^2HKO^6 + HCl + H^2O^2 = S^2KHO^8 + C^{12}H^8Az^2,HCl.$$

En résumé, on a fixé $2H^2$ sur le diazobenzol, pour engendrer un dérivé de l'ammoniaque et de l'oxyammoniaque :

$$AzH^3O^2 + C^{12}H^4(AzH^3) = H^2O^2 + AzH(C^{12}H^7Az).$$

Un troisième procédé de préparation consiste à réduire par le zinc et l'acide acétique les dérivés diazoamidés, en solution alcoolique :

$$\underbrace{C^{12}H^4Az^2(C^{12}H^7Az)}_{\text{Diazoamidobenzol.}} + 2H^2 = \underbrace{C^{12}H^8Az^2}_{\text{Phényl-hydrazine.}} + \underbrace{C^{12}H^7Az.}_{\text{Aniline.}}$$

Les hydrazines aromatiques sont des liquides huileux pouvant être distillés sans décomposition; elles sont facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau.

Les hydrazines primaires, comme celles de la série grasse, réduisent à froid la liqueur de Fehling, dégagent aisément de l'azote sous l'influence des oxydants, l'oxyde mercurique par exemple; sous l'influence de l'acide azoteux, elles se transforment en dérivés nitrosés.

Les *hydrazines secondaires symétriques* ne sont autres choses que les *corps hydrazoïques*, étudiés avec les corps diazoïques. Exemple : l'hydrazophényléthyle.

Les *hydrazines secondaires dissymétriques* s'obtiennent par la réduction des nitrosamines, au moyen du zinc et de l'acide acétique. Elles ne réduisent qu'à chaud la liqueur de Fehling; l'oxyde de mercure les transforme en tétrazones; avec l'acide nitreux, on obtient un dérivé nitrosé, tandis que ce réactif, avec une hydrazine de la série grasse, fournit une tétrazone, du protoxyde d'azote et une amine secondaire.

Les hydrazines aromatiques réagissent sur les amides-acides, les oximides, les dérivés amidés de la série benzénique, etc., pour engendrer de nombreuses combinaisons.

C'est ainsi que la phénylhydrazine se combine avec les amides-acides au-dessus de 100°, en perdant les éléments de l'ammoniaque; il en est de même avec l'o-nitraniline; l'o-nitroparatoluidine, l'acide sulfanilique, l'acide m-amidobenzol et beaucoup d'autres dérivés (Just).

Avec l'acétamide, par exemple, on a la réaction suivante :

$$C^4H^2O^2(AzH^3) + C^{12}H^8Az^2 = AzH^3 + C^4H^2O^2(C^{12}H^8Az^2).$$

Avec l'acide sulfanilique, réaction analogue :

$$C^{12}H^7Az.S^2O^6 + C^{12}H^8Az^2 = AzH^3 + C^{12}H^4S^2O^6(C^{12}H^8Az^2).$$

Ce dernier corps à son tour, en présence de la phénylhydrazine, se transforme partiellement en acide sulfanilique, aniline, benzine et azote (Just).

Le benzosulfamide, $C^{12}H^7Az,S^2O^4$, l'imide de l'acide benzolsulfo-o-carbonique, etc., donnent également des composés avec la phénylhydrazine.

PHÉNYLHYDRAZINE

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2 = AzH(C^{12}H^7Az)$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2 = C^6H^5.AzH.AzH^2$.

Son histoire ainsi que celle des composés analogues, a été surtout développée par Fischer. Elle prend naissance :

1° Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré un sel alcalin de l'acide phénylhydrazine-sulfonique;

2° Lorsqu'on attaque à froid, par le zinc et l'acide acétique, une solution alcoolique de diazoamidobenzol.

Préparation.

Pour la préparer, on dissout à froid 20 parties d'aniline dans 50 parties d'acide chlorhydrique (D = 1.19) et 80 parties d'eau; on ajoute environ 25 parties de nitrite de potassium, dissous dans le double de leur poids d'eau acidulée avec un peu d'acide chlorhydrique; on verse aussitôt le tout dans une solution saturée, refroidie à la glace, de sulfite de soude (2 mol. de sulfite pour 1 mol. d'aniline) : la majeure partie du diazophénylsulfite de sodium se dépose en flocons cristallins jaunes.

Après avoir acidulé avec de l'acide acétique, on chauffe au bain-marie, jusqu'à dissolution complète, et on traite le soluté par de la poudre de zinc, pour obtenir la décoloration; on filtre à chaud, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et on évapore à moitié. Par le refroidissement, il se dépose des lamelles, grasses au toucher, constituant du chlorhydrate de phénylhydrazine.

Lorsqu'on obtient des croûtes cristallines dures d'hydrazine-sulfite de sodium, il faut ajouter de nouveau de l'acide chlorhydrique et procéder à une nouvelle évaporation; on sursature par la soude et on agite avec de l'éther, qui s'empare de l'hydrazine brute; on évapore, on déshydrate sur du carbonate de potassium et on rectifie.

900 grammes d'aniline, traitées par petites portions, fournissent environ 600 grammes de phénylhydrazine pure, passant à 232-234°.

Propriétés.

Récemment préparée, la phénylhydrazine est un liquide huileux, incolore, doué d'une odeur aromatique faible, bouillant à 233-234°, sous la pression de 0,750. Elle se solidifie dans un mélange réfrigérant en lamelles brillantes, fondant à 23°, ayant pour densité 1,091 à 21°. Elle est peu soluble dans l'eau et dans les alcalis, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le chloroforme. Tandis qu'elle présente une grande stabilité vis-à-vis des réducteurs, elle est facilement attaquée par les oxydants.

Elle réduit à froid la liqueur cupro-potassique, avec dégagement d'azote, formation d'aniline et de benzine. Avec l'oxyde jaune de mercure, il y a dégagement d'azote, production d'aniline, de benzine et de mercure-diphényle. En solution acide, les oxydants engendrent des sels de diazobenzol ou les corps qui en dérivent. L'acide nitreux réagit à froid en donnant du diazobenzolimide et de la phénylnitrosohydrazine. Traitée en solution chlorhydrique par le nitrate ou le sulfate de diazobenzol, elle engendre du diazobenzolimide et de l'aniline;

même réaction avec l'iode, en présence de l'eau. Quant au chlore et au brome, ils réagissent avec violence, en dégageant des produits qui n'ont pas été isolés.

Chauffée vers 100° avec de la fleur de soufre, elle donne de l'azote, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque, de la benzine, de l'aniline, du thiophénol, du sulfure et du disulfure de phényle.

Elle s'unit au bromure d'éthyle pour former, entre autres produits, du bromure de phényldiéthylazonium. Avec les aldéhydes, il y a combinaison avec élimination d'eau, d'où résultent des composés cristallisés, qu'on peut envisager comme des hydrazines tertiaires. Enfin, elle fixe à froid deux molécules de cyanogène pour produire une dicyanophénylhydrazine.

La phénylhydrazine absorbe l'acide carbonique en produisant une poudre blanche, cristalline. Pour obtenir cette dernière, il est bon de faire passer le gaz dans la base additionnée de 10 fois son poids d'eau froide ; on filtre rapidement, on exprime le précipité cristallin, on le lave à l'éther. Séché dans le vide, il répond à la formule $C^2O^4(C^{12}H^8Az^2)^2$.

Un mélange de 1 molécule de sulfure de carbone et de 2 molécules de base s'échauffe et se prend en masse cristalline; pour modérer la réaction, il est bon d'employer un excès de sulfure, par exemple trois molécules pour une de base. La masse cristalline, lavée à l'éther, puis séchée dans le vide, a pour formule

$$C^2S^4(C^{12}H^8Az^2)^2.$$

C'est un composé peu stable, qui se décompose déjà à la température ordinaire, rapidement à 100°, avec dégagement d'acide sulfhydrique et formation d'un composé qui cristallise dans l'alcool en prismes incolores.

La phénylhydrazine donne avec les acides des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*, $C^{12}H^8Az^2,HCl$, cristallise en grandes lamelles incolores, fort solubles dans l'eau chaude, à peine dans l'acide chlorhydrique concentré.

Ses solutés aqueux réduisent à froid les sels d'or, de platine, d'argent et de mercure.

Le *nitrate* cristallise en feuillets blancs.

Le *sulfate*, $(C^{12}H^8Az^2)^2S^2H^2O^8$, est en lames incolores, solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *picrate*,

$$C^{12}H^8Az^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3Az,$$

se précipite en petites aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, fond peu dans l'eau, décomposables à 100°.

L'*oxalate*,

$$(C^{12}H^8Az^2)^2,S^2H^2O^8,$$

cristallise dans l'eau en lamelles incolores, à peine solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Anhydro-formaldéhyde-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^{4} = (C^{6}H^{5}Az^{2})^{2}(CH^{2})^{3}$.

L'aldéhyde formique réagit sur la phénylhydrazine d'après l'équation suivante :

$$3C^{2}H^{2}O^{2} + 2C^{12}H^{8}Az^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{30}H^{16}Az^{4}.$$

Pour obtenir un bon rendement, il faut opérer à froid, en présence d'un excès d'aldéhyde formique.

Ce dérivé cristallise en tables rhombiques, fondant à 183-184°.

Le *chloroplatinate* se forme difficilement et ne présente pas les caractères d'un sel pur. (Wellington et Tallens.)

Nitrosophénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{7}(AzO^{2})Az^{2}$.
Atom. . . $C^{6}H^{7}Az^{3}O = C^{6}H^{5}.Az(AzO).AzH^{2}$.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz azoteux dans la phénylhydrazine, il y a formation de *diazobenzolimide*, $C^{12}H^{5}Az^{3}$:

$$C^{12}H^{8}Az^{2} + AzO^{4}H = 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{5}Az^{3}.$$

Mais si l'on ajoute un excès de nitrite de sodium dans une solution bien refroidie de chlorhydrate de phénylhydrazine, dissous dans 10 fois son poids d'eau, le mélange se trouble et laisse dépasser des flocons cristallins, jaune brun, qu'on purifie par dissolution dans l'éther et précipitation par la ligroïne.

Ce dérivé nitrosé, qui cristallise en lamelles d'une jaune pâle, est fort peu stable, car il se décompose spontanément, même dans des tubes fermés. Traité par le zinc et l'acide acétique, il se transforme en aniline ; les alcalis dilués le changent en diazobenzolimide :

$$C^{12}H^{7}(AzO^{2})Az^{2} = H^{2}O^{2} + C^{12}H^{5}Az^{3}.$$

C'est un poison violent : respiré à petites doses, il détermine de violents maux de tête et des éblouissements.

Sur la phénylhydrazine, comme réactifs des aldéhydes et des acétones.

La phénylhydrazine, dont la préparation est très facile, est un réactif plus sensible que l'hydroxylamine pour caractériser les aldéhydes et les acétones, lorsqu'on opère dans un milieu faiblement acidifié par l'acide acétique.

Fischer recommande l'emploi d'une solution de phénylhydrazine pure, additionnée d'un excès d'acétate de sodium. Pour obtenir ce chlorhydrate pur, on prive la base libre de l'ammoniaque qui l'accompagne, on la dissout dans 10 parties d'alcool, on sature par l'acide chlorhydrique concentré, on lave la masse blanche, ainsi produite, à l'alcool, puis à l'éther.

Le chlorhydrate, dissous dans 8 à 10 parties d'eau, additionné de 1/2 partie d'acétate de sodium, constitue le réactif.

Lorsqu'on y ajoute un aldéhyde ou un acétone en solution aqueuse, la combinaison se dépose plus ou moins rapidement suivant la concentration, tantôt à l'état huileux, tantôt à l'état cristallin. Les acides minéraux libres entravent la réaction, l'acide azoteux l'empêche complètement, tandis que la chaleur la favorise.

Les *aldéhydes de la série grasse* fournissent des produits huileux, incristallisables. La réaction est plus caractéristique avec les aldéhydes aromatiques, le furfurol, le glyoxal.

Le *furfurol* donne une huile jaunâtre, qui finit par cristalliser. La combinaison ainsi produite, $C^{10}H^2(C^{12}H^8Az^2)$, se dépose sous forme de lamelles incolores, fusibles à 97-98°, lorsqu'on ajoute à sa solution éthérée une petite quantité de ligroïne. Ce composé se forme, après un quart d'heure, même lorsque le furfurol est dissous dans 10,600 parties d'eau.

L'*aldéhyde benzoïque*, dissous dans 2000 parties d'eau, agité avec le réactif, donne lieu à un précipité floconneux, abondant. Ce précipité, qui cristallise facilement dans l'alcool, fond à 152°,5.

L'*aldéhyde cinnamique*, dissous dans l'alcool faible, ou même en suspension dans l'eau, fournit lentement à froid, rapidement à chaud, un précipité cristallin, $C^{18}H^5(C^{12}H^8Az^2)$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, fusibles à 168°.

L'*aldéhyde salicylique* donne une masse jaunâtre, qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores, fondant à 142-143°.

Le *glyoxal* engendre immédiatement à chaud, même dans une dissolution aqueuse au millième, un précipité cristallin jaune, à peine soluble dans l'eau, les alcalis et les acides très dilués. Ce corps, qui a pour formule $C^{28}H^{14}Az^4$, en atomes

$$C^{14}H^{14}Az^4 = [CH,Az^2H(C^6H^5)]^2,$$

cristallise dans l'alcool en lamelles déliés, fusibles à 169-170°.

Les *acétones de la série grasse* ne donnent avec la phénylhydrazine que des produits huileux, peu caractéristiques, mais qui peuvent encore servir à les isoler.

Les *acétones aromatiques*, au ncotraire, fournissent dans la plupart des cas des combinaisons cristallisées.

L'*acétophénone* fournit un produit décrit par Reisenegger, fusible à 105°.

Le *benzylidène-acétone*, difficilement cristallisable, donne avec le réactif une masse solide qui cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles jaunes, fusibles à 157°.

Le *benzophénone* donne un corps qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles à peine colorées, fusibles à 137°, ayant pour formule $C^{26}H^{8}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.

L'*isatine*, dissoute dans 2000 parties d'eau, laisse déposer à l'ébullition d'abondantes aiguilles jaunes, fondant à 210-211°, ayant pour composition $C^{16}H^{5}AzO^{2}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.

Les *acides acétoniques et aldéhydiques* engendrent très facilement avec la phénylhydrazine des combinaisons cristallines, insolubles dans l'eau.

L'*acide glyoxylique*, en solution aqueuse ou faiblement acide, fournit de fines aiguilles jaunes, dont la solution alcaline est précipitée par les acides. Cette combinaison, qui se forme d'après l'équation suivante,

$$C^{4}H^{2}O^{6} + C^{12}H^{8}Az^{2} - H^{2}O^{2} = C^{16}H^{8}Az^{2}O^{4},$$

cristallise dans l'alcool et dans l'eau bouillante; elle se colore vers 130° et se décompose à 137°. Cet acide phénylhydrazine-glyoxylique est peu soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme, très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique. Traité par l'amalgame de sodium, il se transforme en *acide phénylhydrazine-acétique*,

$$C^{12}H^{6}Az^{2}(C^{4}H^{4}O^{4}),$$

corps qui cristallise dans l'alcool chaud ou dans l'eau en lamelles soyeuses, incolores, fondant à 157°, mais en se décomposant, reproduisant son générateur sous l'influence des solutions alcalines de cuivre (Elbers).

L'*acide pyruvique*, même dissous dans 1000 parties d'eau, donne un précipité jaune, cristallin, ayant pour composition $C^{6}H^{2}O^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2})$. Il cristallise dans l'alcool bouillant en prismes déliés, fondant à 192°.

L'*acide mésoxalique* fournit un produit qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 164° (F.). Il est insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'eau bouillante (Elbers).

L'*acide phénylglycolique* donne un produit de condensation assez soluble dans l'eau bouillante, cristallisant dans l'acide acétique chaud en fines aiguilles jaunes, fondant à 153°, mais en se décomposant.

Bases dérivées de la phénylhydrazine.

MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2 = C^2H^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^7H^{10}Az^2 = C^6H^5.Az(CH^3).AzH^2$.

Pour la préparer, Fischer conseille de dissoudre dans l'alcool 30 grammes de nitrosométhylaniline et 120 grammes d'acide acétique à 50 %, de verser cette liqueur dans 200 grammes d'alcool refroidi, tenant en suspension 125 grammes environ de poudre de zinc. On chauffe le tout et on filtre à chaud, dès que la réaction est terminée ; on sursature ensuite par la soude et on distille dans un courant de vapeur d'eau. On recueille un mélange de méthylaniline et de méthylphénylhydrazine, qu'on transforme en sulfates ; par une addition d'alcool, celui de méthylphénylhydrazine, qui est peu soluble dans l'alcool, se dépose en premier lieu. Il ne reste plus qu'à le décomposer par un alcali et à distiller.

La méthylphénylhydrazine est un liquide incolore, bouillant à 222-224°, sous la pression de 0,715. Son odeur est légèrement aromatique. Elle est peu soluble dans l'eau froide, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Elle est détruite par la liqueur de Fehling, avec dégagement d'azote et formation de méthylaniline ; toutefois, la réduction n'a lieu qu'à chaud.

Cette hydrazine secondaire se combine au bromure et à l'iodure d'éthyle pour former des composés bien cristallisés.

Traitée par l'acide nitreux, elle reproduit son générateur, avec dégagement de protoxyde d'azote :

$$C^2H^2(C^{12}H^8Az^2) + 2\,AzO^4H = Az^2O^2 + 2\,H^2O^2 + C^2H^2[C^{12}H^6(AzO^2)Az].$$

Attaquée par le nitrate de diazobenzol, elle fournit de la méthylaniline et du diazobenzolimide.

Oxydée par l'oxyde d'argent, elle donne du diméthyldiphényltétrazone, $C^{28}H^{16}Az^4$.

La méthylphénylhydrazine est une base mono-acide ; elle forme avec les acides des sels difficilement cristallisables, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfate*,

$$(C^{14}H^{10}Az^2)^2.S^2H^2O^8,$$

cristallise en grandes lames brillantes, très solubles dans l'alcool, même à froid

L'*acide méthylphénylhydrazine-phénylglyoxylique* se prépare comme l'acide phénylhydrazine-phénylglyoxylique, auquel il ressemble. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'éther acétique, la benzine, l'acétone, peu soluble dans l'éther; l'eau bouillante le décompose avec formation de benzaldéhyde. Il fond à 116°, en se décomposant.

Il est accompagné d'un corps insoluble dans les lessives alcalines, $C^{30}H^{15}Az^{3}O^{2}$, sans doute son amide, qui cristallise en fines aiguilles soyeuses, jaunes, fusibles à 156° (Elbers).

Méthylphénylhydrazine symétrique.

Tafel a préparé une *méthylphénylhydrazine symétrique*, en atomes

$$C^{6}H^{5}.AzH.AzH(CH^{3}),$$

en soumettant à la distillation la méthyldibenzoyphényl-phénylhydrazine avec la moitié de son poids de potasse caustique pulvérisée. On obtient ainsi un liquide jaune formé d'aniline et de méthylphénylhydrazine. On dissout le tout dans l'acide chlorhydrique étendu, on lave à l'éther et on fractionne avec la soude : l'hydrazine se précipite en dernier lieu. On la purifie en la transformant en *sulfate*, sel très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fusible à 180°, ayant pour formule

$$(C^{14}H^{10}Az^{2})^{2}.S^{2}H^{2}O^{8}.$$

Le *chlorhydrate* est en lamelles incolores, brillantes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'*oxalate* est une masse blanche, cristalline, peu soluble dans l'éther.

La base libre est un liquide incolore, qui s'oxyde rapidement à l'air.

Elle est énergiquement attaquée par l'oxyde jaune de mercure, avec formation d'*azométhylphényle*,

$$C^{2}H^{2}(C^{12}H^{8}Az^{2}) + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{2}H^{2}(C^{12}H^{6}Az^{2}),$$

corps qu'on isole par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

L'*azométhylphényle*, en atomes

$$C^{7}H^{8}Az^{2} = C^{6}H^{5}.Az:Az.CH^{3},$$

est un liquide jaune, bouillant vers 150°, en se décomposant légèrement. Il se comporte vis-à-vis des réactifs comme l'azophényléthyle de E. Fischer.

Diméthyldiphényltétrazone.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^{4} = C^{6}H^{5}Az(CH^{3})Az : Az.Az(CH^{3}).(C^{6}H^{5})$.

Pour préparer ce dérivé, on dissout la méthylphénylhydrazine dans 8 parties de chloroforme, on refroidit la solution et on y ajoute de l'oxyde jaune de mercure ; on filtre et on évapore au bain-marie. Ce qui reste en solution est précipité par l'alcool :

$$2C^{14}H^{10}Az^{2} + 2O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{16}Az^{4}.$$

Ce corps est en cristaux fusibles à 133°, très solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone, beaucoup moins dans l'alcool et dans l'éther. Il est décomposé par les acides énergiques, avec dégagement d'azote et formation de méthylaniline ; l'eau est sans action sur lui, même à l'ébullition.

Traité par l'iode, en solution chloroformique, il fournit un produit d'addition cristallisé, mais très instable, ayant pour formule

$$C^{28}H^{16}Az^{4}.I^{4}.$$

Desséché, cet iodure se décompose avec explosion, à la manière de l'iodure d'azote. Agité avec une solution alcaline, ou encore avec de l'eau et de la poudre d'argent, il reproduit ses générateurs.

ÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^{2} = C^{4}H^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{8}H^{12}Az^{2}$.

Deux isomères répondent à cette formule.

1° *Éthylphénylhydrazine dissymétrique.*

$$C^{8}H^{12}Az^{2} = C^{6}H^{5}.Az(C^{2}H^{5}) \vdots AzH^{2}.$$

On fait réagir le zinc et l'acide acétique sur une dissolution alcoolique de nitroso-éthylaniline.

Elle prend également naissance, mais avec d'autres bases, par l'action du bromure d'éthyle sur la phénylhydrazine.

Liquide huileux, incolore, volatil sans décomposition, réduisant à chaud la liqueur de Fehling.

Le *chlorhydrate*, $C^{16}H^{12}Az^2,HCl$, en atomes

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big\rangle Az.AzH^2.HCl,$$

est en lamelles brillantes, incolores.

Chauffée avec le bromure d'éthyle, l'éthylphénylhydrazine donne, entre autres produits, du bromure de diéthylphénylazonium.

2° *Éthylphénylhydrazine symétrique.*

$$C^8H^{12}Az^2 = C^6H^5,HAz,AzH(C^2H^5).$$

Syn. : *Hydrazophényléthyle.*

On obtient ce corps, mélangé à d'autres composés, lorsqu'on attaque la phénylhydrazine par le bromure d'éthyle. (Fischer.)

Pour l'isoler, on met à profit l'action différente que l'oxyde mercurique exerce sur les hydrazines : tandis que les bases primaires sont détruites par ce réactif, avec dégagement d'azote, les bases secondaires dissymétriques sont transformées en tétrazones, les bases tertiaires ne sont pas attaquées et les bases secondaires symétriques fournissent le dérivé diazoïque correspondant, dernier corps dont la volatilité, ainsi que l'indifférence à l'action des acides, rend l'isolement facile. On opère donc ainsi qu'il suit :

Au produit brut de la réaction du bromure d'éthyle sur la phénylhydrazine, on ajoute de la soude et on épuise avec de l'éther.

A l'évaporation, il reste un résidu qu'on additionne d'acide chlorhydrique concentré, afin de séparer à l'état de chlorhydrate la base en excès. Le liquide est filtré, rendu alcalin par la soude et agité avec de l'éther, la solution éthérée étant maintenant directement traitée par l'oxyde jaune de mercure. On filtre, on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué pour retenir les bases et on distille. Le produit distillé laisse déposer d'abord le tétrazone, puis l'éther enlève l'*azophényléthyle* $C^4H^4(C^{12}H^6Az^2)$. Ce corps est traité par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique ; le soluté, étendu d'eau, abandonne à l'éther le corps cherché.

L'hydrazophényléthyle est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Il est réduit par la liqueur de Fehling et par l'oxyde de mercure, qui le font passer à l'état d'azophényléthyle; la même transformation s'opère sous l'influence de l'acide azoteux. Enfin, l'hydrogène naissant le dédouble en aniline et en éthylamine :

$$C^{16}H^{12}Az^2 + H^2 = C^4H^7Az + C^{12}H^7Az.$$

L'hydrazophényléthyle se combine à l'iodure de méthyle.

L'*oxalate*,

$$C^{10}H^{12}Az^2.C^4H^2O^8,$$

cristallise en fines lamelles, assez solubles dans l'eau.

L'*acide éthylphénylhydrazine-glyoxylique*, $C^{20}H^{12}Ay^2O^4$, en atomes

$$C^6H^5,Az(C^2H^5)Az : CH.CO^2H,$$

se prépare au moyen d'une solution de glyoxalate de calcium, additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate d'éthylphénylhydrazine. Le précipité, qui se dépose lentement, est purifié en ajoutant de l'éther de pétrole à sa solution éthérée. Il est en aiguilles étoilées, fusibles à 121°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther acétique, le chloroforme.

L'acide éthylphénylhydrazine-phénylglyoxylique, en atomes

$$C^6H^5.Az(C^2H^5).Az : C(C^6H^5).CO^2H,$$

s'obtient au moyen de l'acide phénylglyoxylique et d'une solution acétique d'éthylphénylhydrazine. C'est un précipité oléagineux, qui se prend à la longue en une masse poisseuse, jaune, de laquelle l'éther extrait une partie huileuse et laisse une poudre jaune, celle-ci étant un mélange de l'acide ci-dessus, soluble dans la soude, et d'un corps insoluble dans les alcalis. Mis en liberté par l'acide chlorhydrique, l'acide cristallise dans l'alcool en grandès tables rhombiques, jaunes, fondant à 109°,5, en se boursouflant. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout en jaune dans les alcalis. Le produit insoluble dans la soude, $C^{32}H^{17}Az^3O^2$, constitue sans doute son amide.

Réduit par l'amalgame de sodium, cet acide éthylphénylé fournit de l'éthylaniline et de l'acide phényl-amido-acétique (Elbers).

L'*éthylphénylhydrazine-glyoxal* est un précipité jaune, volumineux, qu'on obtient en versant du sulfite de glyoxal-sodium dans une dissolution chlorhydrique d'éthylphénylhydrazine. Ce corps cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles jaunes, fondant à 149°,5, peu solubles dans l'éther et dans l'alcool froid, solubles dans les autres dissolvants (Elbers).

Éthylpicrazide.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^9Az^5O^{12} = C^4H^4[C^{12}H^5(AzO^4)^3Az^2]$.
Atom. . . $C^8H^9Az^5O^6 = C^6H^2(AzO^2)^3.Az^2H^2.C^2H^5$.

Obtenu en faisant réagir à froid l'éthylhydrazine sur une solution alcoolique de chlorure de picryle.

Il cristallise dans le chloroforme en lamelles jaunes à 6 pans, fusibles à 200°, peu solubles dans l'alcool. Il n'est attaqué ni par l'oxyde d'argent, ni par l'oxyde mercurique; il se dissout sans altération dans l'acide chlorhy-

drique. Chauffé avec de la potasse, il dégage de l'éthylamine, sans régénérer de phénylhydrazine.

DIÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{16}Az^2 + H^2O^2 = (C^4H^4)^2(C^{12}H^8Az^2) + H^2O^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{18}Az^2O = C^6H^5.Az(C^2H^5)^2(AzH^2)OH$.

Le bromure de cette base, $(C^4H^4)^2(C^{12}H^8Az^2)HBr$, se forme lorsqu'on fait digérer molécules égales de phénylhydrazine et de bromure d'éthyle.

Pour le séparer des autres basses qui l'accompagnent, on dissout le tout dans l'eau, on sature par la soude et on agite avec de l'éther : le dérivé bromé, qui reste dans la solution aqueuse, est précipité par une lessive de soude concentrée.

Ce sel prend également naissance lorsqu'on chauffe l'éthylphénylhydrazine avec le bromure d'éthyle.

Il cristallise en prismes rhombiques, solubles dans l'eau, fort peu dans les alcalis concentrés. Il se décompose vers 193°, en dégageant des produits gazeux. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Agité avec de l'oxyde d'argent, il fournit un hydrate à réaction alcaline, l'hydrate de diéthylphénylhydrazine.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^4H^4)^2(C^{12}H^8Az^2),HCl,PtCl^2,$$

est en cristaux jaune brun, peu solubles dans l'eau.

Diéthyldiphényltétrazone.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{20}Az^4$.
Atom. . . $C^{16}H^{20}Az^4 = C^6H^5.Az(C^2H^5)Az : Az.Az(C^2H^5).C^6H^5$.

Dans le traitement de la phénylhydrazine par le bromure d'éthyle, outre le composé ammonié décrit ci-dessus, il se forme un mélange complexe de bases, dont la séparation ne peut être effectuée qu'à l'aide de l'oxyde d'argent, oxydant qui détruit les bases primaires, sans toucher aux bases tertiaires, et qui convertit les bases secondaires en dérivés azoïques.

On dissout les bromhydrates dans l'eau, on met les bases en liberté par un alcali et on les extrait par l'éther. Après avoir séparé la phénylhydrazine en excès par l'acide chlorhydrique concentré, on remet les bases en liberté et on fait digérer leur solution éthérée avec l'oxyde mercurique. Il en résulte une solution brune, qu'on filtre et qu'on additionne d'acide chlorhydrique pour dissoudre les produits basiques : aniline, éthylaniline, base hydrazinique tertiaire. A l'évaporation, la solution éthérée laisse un résidu huileux, qui finit par cristalliser avec le temps, du moins en partie.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, ce produit solide, qui a pour formule $C^{32}H^{20}Az^4$, constitue la combinaison tétrazotée, correspondant à la diméthyldiphényltétrazone. Quant au produit huileux qui l'accompagne, il possède une odeur de cyanure de phényle et est formé en grande partie d'azophényléthyle, qui passe à la distillation avec la vapeur d'eau.

La diéthydiphényltétrazone cristallise en prismes qui fondent à 108°, mais en se décomposant partiellement, avec dégagement gazeux.

DIPHÉNYLHYDRAZINE.

Formules { Equiv. . . $C^{24}H^{12}Az^2 = C^{12}H^4(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{12}H^{12}Az^2 = (C^6H^5)^2Az.AzH^2$.

Pour la préparer, on dissout dans 5 fois son poids d'alcool de la nitrosodiphénylamine, purifiée par cristallisation dans la ligroïne bouillante; on ajoute un excès de poudre de zinc, puis, peu à peu, de l'acide acétique glacial. La réaction a lieu avec élévation de température; elle est terminée lorsqu'une addition d'acide chlorhydrique à une prise d'essai ne donne plus la coloration vert bleuâtre qui caractérise la nitrosamine. La liqueur filtrée est évaporée au quart, étendue de son volume d'eau, puis additionnée, après refroidissement, d'un excès d'acide chlorhydrique fumant.

Le chlorhydrate de diphénylhydrazine se dépose en grande partie sous forme de fines aiguilles bleuâtres. Un traitement à l'acide chlorhydrique faible et chaud suffit pour enlever une certaine quantité de diphénylamine régénérée, celle-ci se séparant à l'état oléagineux. Quant au chlorhydrate de diphénylhydrazine, qui reste dans la liqueur filtrée, on le précipite par l'acide chlorhydrique concentré.

Mise en liberté par la soude, la diphénylhydrazine se présente sous forme d'une huile jaunâtre, qui ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant. Elle est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. A la distillation, elle se décompose partiellement avec formation de diphénylamine, d'ammoniaque et de produits résineux fixes. La liqueur de Fehling la réduit à chaud seulement; elle résiste donc mieux à ce réactif que les composés correspondants de la série grasse. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration d'un bleu foncé.

Lorsqu'on ajoute à sa dissolution étendue, acidifiée et froide, de l'azotite de potassium, il se produit un dégagement gazeux de protoxyde d'azote et il se dépose de la nitrosodiphénylamine, sous forme d'une huile jaunâtre qui ne tarde pas à se solidifier :

$$C^{24}H^{12}Az^2 + 2AzO^4H = 2H^2O^2 + 2AzO + C^{24}H^{10}(AzO^2)Az.$$

Aucun agent oxydant, autre que l'acide azoteux, ne produit cette réaction.

La diphénylhydrazine forme des sels assez stables avec les acides minéraux; elle ne se transforme pas en benzidine, comme son isomère l'hydrazobenzide, sous leur influence.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{12}Az^{2},HCl,$$

cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fort peu solubles dans l'eau froide et dans l'acide chlorhydrique concentré. Sa solution aqueuse se trouble à chaud, par suite de la mise en liberté d'une certaine quantité de la base.

Le *sulfate*,

$$(C^{24}H^{12}Az^{2})^{2},S^{2}H^{2}O^{8},$$

cristallise en aiguilles qui se dissocient partiellement sous l'influence de l'eau.

Ce sel, comme le précédent, bleuit à l'air et à la lumière.

Les agents oxydants, qui changent l'hydrazobenzine en azobenzide, transforment la diphénylhydrazine en matières colorantes, bleues ou violettes, de nature complexe.

Tétraphényltétrazone.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{20}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{24}H^{20}Az^{4} = (C^{6}H^{5})^{2}.Az.Az : Az.Az(C^{6}H^{5})^{2}$.

On la prépare en agitant la diphénylhydrazine avec une solution étendue, neutre et bien refroidie, de perchlorure de fer. On lave le précipité d'abord à l'eau, ensuite à l'alcool.

Elle cristallise dans le sulfure de carbone en cristaux qui fondent à 123°, mais en se décomposant avec dégagement gazeux. Elle est peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, un peu mieux dans le sulfure de carbone, surtout à chaud. Les acides concentrés l'attaquent avec production d'une coloration bleue.

TOLYLHYDRAZINES.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^{2} = AzH(C^{14}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{7}H^{10}Az^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.AzH.AzH^{2}$.

On connait actuellement deux corps répondant à cette formule, représentant les isoméries de position *ortho* et *para*.

I

Ortho-tolylhydrazine.

Syn. : *o-crésylhydrazine.*

On la prépare, comme la phénylhydrazine, au moyen de l'orthotoluidine (Bœsler).

Elle cristallise en tables obliques, incolores, fusibles à 56°. Elle s'oxyde peu à peu à l'air en brunissant. Elle est peu soluble dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{10}Az^{2},HCl+H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles soyeuses, qui perdent leur eau de cristallisation à 100°. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

L'*azotate*,

$$C^{14}H^{10}Az^{2},AzO^{6}H,$$

est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'éther le précipite de sa solution alcoolique en lamelles anhydres.

II

Para-tolylhydrazine.

On l'obtient en suivant exactement le procédé de préparation de la phénylhydrazine : il suffit de remplacer l'aniline par la p-toluidine (Fischer).

Elle cristallise en lamelles fusibles à 81°, bouillant à 244°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

PARA-DITHOLYLHYDRAZINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^{2}=C^{14}H^{6}(C^{14}H^{10}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^{2}=(C^{7}H^{7})^{2}Az^{2}H^{2}$.

Syn.: *Para-dicrésylhydrazine.*

On l'obtient en réduisant par le zinc et l'acide acétique une solution alcoolique de nitrosoditolylamine, $C^{14}H^{6}[C^{14}H^{8}(AzO^{2})Az]$. On opère d'ailleurs comme pour la préparation de la diphénylhydrazine (Lehne).

Elle cristallise dans la benzine en lamelles incolores, qui fondent à 171-172°. Elle est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans l'éther, facilement dans l'alcool. Bien desséchée, elle se conserve sans altération; mais, à l'état humide ou en solution, elle se colore rapidement en communiquant parfois à ses dissolvants des colorations variées ; c'est ainsi que sa dissolution chloroformique se colore en bleu.

C'est une base monoacide faible, qui ne se dissout qu'à chaud dans les acides minéraux étendus. Traitée par le perchlorure de fer ou l'oxyde mercurique, elle se transforme en ditolylamine ; l'acide azoteux la dédouble en

nitrosamine et en protoxyde d'azote. Le brome la change en tétrabromoditolylamine, et l'acide azotique en hexanitroditolylamine.

Le *chlorhydrate de ditolylhydrazine*, $C^{28}H^{16}Az^2.HCl$, s'obtient sous forme de fines aiguilles incolores par l'action du gaz chlorhydrique sec sur une solution éthérée de la base. Il se dissout dans l'eau chaude, mais il se dissocie à froid pour se reformer à chaud (Lehne).

Monobenzoyl-ditolylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^4O^2(C^{28}H^{16}Az^2)$.
Atom. . . $(C^7H^7)^2.Az^2H(C^6H^5.CO)$

On chauffe au réfrigérant ascendant, pendant 4 heures environ et à 100°, 5 parties d'hydrazine en solution benzinique avec 4 parties de chlorure de benzoyle; on agite le produit de la réaction avec une lessive faible de soude, on sépare la benzine, qui abandonne à l'évaporation un résidu qu'on purifie par cristallisation. Il est bon de placer le liquide dans un mélange réfrigérant.

Ce dérivé benzoylé est en fines aiguilles incolores, fusibles à 186°,5.

Pipérylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{12}Az^2 = AzH(C^{10}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^5H^{12}Az^2 = C^5H^{10}Az.AzH^2$.

En attaquant la nitrosopipéridine par les agents réducteurs, Wertheim et Schotten n'ont obtenu que de la pipéridine et de l'ammoniaque, comme produits de la réaction. Théoriquement, on doit obtenir une hydrazine-pipérylique.

Knorr a démontré que la nitrosopipéridine ne fait point exception à la règle générale, lorsqu'on la soumet à l'action des réducteurs, et que la formation de pipéridine et d'ammoniaque est due à une réaction secondaire.

On peut opérer avec l'amalgame de sodium et une solution alcoolique de nitrosopipéridine; mais il est plus avantageux d'employer la poudre de zinc et l'acide acétique.

A un mélange de 300 grammes de nitrosamine et 300 grammes d'eau et 135 grammes de poudre de zinc, on ajoute peu a peu 100 grammes d'acide acétique à 50 % et on abandonne le tout à lui-même pendant deux heures environ; on chauffe ensuite au bain-marie, jusqu'à ce que l'odeur caractéristique du dérivé nitrosé ait disparu. Après avoir sursaturé la solution filtrée par une lessive concentrée de potasse caustique, on distille jusqu'à ce que le produit qui passe ne réduise plus la liqueur de Fehling. Par le refroidissement, il se dépose dans le liquide distillé un corps cristallin, constituant la *dipipéryltétrazone;* on filtre, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on évapore

en consistance sirupeuse. Il se produit par le refroidissement une masse cristalline de chlorhydrate de pipérylhydrazine, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. Les eaux mères, précipitées par l'éther, fournissent une nouvelle quantité de ce sel, le rendement pouvant atteindre 80 %.

Le *chlorhydrate de pipérylhydrazine*, $C^{10}H^{12}Az^2.HCl$, est sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 161°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud.

En ajoutant à sa solution aqueuse et concentrée de la potasse ou de la soude, la base se précipite sous forme d'une huile incolore, bouillant au voisinage de 145°.

La pipérylhydrazine est oxydée à chaud par la liqueur de Fehling. Elle présente d'ailleurs beaucoup d'analogies avec les hydrazines secondaires.

Dipipéryltétrazone.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{20}Az^4 = C^{10}H^8Az^2(C^{10}H^{12}Az^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^{20}Az^4 = C^5H^{10}Az.Az : Az.AzC^5H^{10}$.

Pour préparer ce dérivé, on dissout l'hydrazine dans l'éther, et on ajoute à froid, peu à peu et en agitant, de l'oxyde mercurique. A l'évaporation, il reste un corps huileux, solidifiable par refroidissement, qu'on purifie en précipitant par l'eau sa dissolution alcoolique. On obtient ainsi des cristaux incolores, insolubles dans l'eau, fusibles à 45°, qui prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{10}H^{12}Az^2 + 2O^2 = 2H^2O^2 + C^{20}H^{20}Az^4.$$

Les acides décomposent la dipipérylhydrazine à l'ébullition, avec un abondant dégagement d'azote (Knorr).

DÉRIVÉS HYDRAZINIQUES.

La plupart de ces dérivés ont été découverts par Fischer. On connaît surtout ceux qui dérivent de la phénylhydrazine. Ceux de la série grasse ont déjà été décrits, excepté le diazobenzoléthylazide, le diphénylsemicarbazide et la méthylbenzoyl-diméthylhydrazine.

Diazobenzoléthylazide.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^4 = C^{12}H^4Az^2(C^4H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^8H^{12}Az^4 = C^6H^5.Az : Az.Az^2H^2.C^2H^5$.

Syn. : *Diazo-éthylhydrazinobenzol.*

Il se dépose sous forme d'un liquide huileux, lorsqu'on traite une solu-

tion aqueuse d'éthylhydrazobenzine par un sel de diazobenzol. Il est difficile à purifier et ses sels présentent peu de stabilité.

Ses réactions participent à la fois de celles du diazobenzol et de l'éthylhydrazine. Les acides dilués le décomposent à chaud avec dégagement d'azote, formation de phénol et d'éthylhydrazine. Le brome, en solution éthérée, fournit du perbromure de diazobenzol. L'oxyde jaune de mercure le décompose entièrement avec dégagement d'azote. En solution alcoolique, le zinc et l'acide acétique le transforment en un mélange d'éthyl et de phénylhydrazine :

$$C^{16}H^{12}Az^4 + 2H^2 = C^4H^8Az^2 + C^{12}H^8Az^2.$$

Diéthylsemicarbazide.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{15}Az^3O^2$.
Atom. . . $C^5H^{15}Az^3O = CO \langle {AzH.Az(C^2H^5)^2 \atop AzH^2}$.

Syn. : *Diéthylhydrazine-urée.*

On l'obtient en portant à l'ébullition, avec un excès de cyanate de potassium, le mélange brut des chlorhydrates de diéthylamine et de diéthylhydrazine, qui prend naissance dans la préparation de cette dernière base.

Elle cristallise, par le refroidissement, en longs prismes fusibles à 140°.

Elle donne avec le chlorure platinique un sel double, $C^{10}H^{15}Az^3O^2.PtCl^2$, en atomes

$$[(C^2H^5)^2Az.AzH.CO.AzH^2]^2PtCl^4,$$

qui cristallise en fines aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le *dérivé nitrosé*,

$$C^{10}H^{12}(AzO^2)Az^3O^2,$$

se prépare au moyen du nitrite de sodium et de l'acide sulfurique.

Les alcalis décomposent à chaud ce dérivé en azote, acide carbonique, ammoniaque et diéthylamine.

Méthylbenzoyl-diméthylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^6(C^4H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^{14}Az^2 = CH^3)^2.Az^2.C \langle {C^6H^5 \atop CH^3}$.

On chauffe pendant quelques heures, en tubes scellés, un mélange de méthylbenzoyle et de diméthylhydrazine; la combinaison s'effectue avec séparation d'une molécule d'eau :

$$C^{16}H^8O^2 + C^4H^8Az^2 = H^2O^2 + C^{16}H^6(C^4H^8Az^2).$$

C'est un liquide bouillant à 165°, sous la pression de $0^m,190$: les acides l'hydratent, en reproduisant ses générateurs (Reisenegger).

Formylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8Az^2O^2 = C^2O^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^7H^8Az^2O = C^6H^5.AzH.AzH(COH)$.

La phénylhydrazine s'unit aux amides-acides, avec perte d'une molécule d'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile, à une température de 130°, le formamide et la phénylhydrazine, on obtient la formylphénylhydrazine :

$$C^{12}H^8Az^2 + C^2H^3AzO^2 + AzH^3 + C^{14}H^8Az^2O^2.$$

Elle est peu soluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme, soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther ; elle fond à 145°.

Elle réduit la liqueur de Fehling. Traitée par l'oxyde mercurique, elle engendre un corps explosif, probablement l'acétyldiazobenzol (Just).

Acétylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^2O^2 = C^4H^2O^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^8H^{10}Az^2O = C^6H^5.Az^2H^2(C^2H^3O)$.

Syn. : *Phénylacétazide.*

On fait bouillir la base avec de l'acide acétique glacial, ou mieux on fait un mélange équimoléculaire de phénylhydrazine et d'anhydride acétique.

On l'obtient encore en chauffant au bain d'huile, vers 150°, l'acétamide avec la phénylhydrazine (Just) :

$$C^4H^2(AzH^3)O^2 + C^{12}H^8Az^2 = AzH^3 + C^4H^2O^2(C^{12}H^8Az^2).$$

Elle cristallise en prismes à six pans, fusibles à 128°,5, distillant en grande partie sans décomposition. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles soyeuses ; elle est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, très soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Elle réduit la liqueur de Fehling.

Bouillie avec les acides concentrés, elle se dédouble en ses deux composants. Elle donne avec l'acide azoteux un dérivé nitrosé, instable. Sa solution chloroformique est oxydée par l'oxyde mercurique, avec formation d'un corps qui paraît être l'*acétyldiazobenzol*, $C^4H^2O^2(C^{12}H^6Az^2)$.

Dans la préparation de l'acétylphénylhydrazine, un excès d'anhydride acétique fournit une masse sirupeuse, constituant sans doute le dérivé diacétylé.

Oxalyldiphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^{4}O^{4}$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^{4}O^{2} = (C^{6}H^{5}Az^{2}H^{2})^{2}C^{2}O^{2}$.

Obtenue en chauffant à 110-120° la phénylhydrazine avec l'éther oxalique.

Elle est en cristaux lamellaires, fusibles à 278°, distillables, mais en se décomposant partiellement.

Phénylbenzosulfazide.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{12}Az^{2}S^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{12}H^{12}Az^{2}SO^{2} = C^{6}H^{5}.Az^{2}H^{2}(C^{6}H^{5}.SO^{2})$.

Ce composé a été d'abord obtenu par Fischer en ajoutant à une solution éthérée de phénylhydrazine une quantité équivalente du chlorure $C^{12}H^{5}S^{2}O^{4}Cl$.

Il a ensuite été préparé par Kœnigs en versant un soluté saturé d'acide sulfureux dans une solution acide de sulfate de diazobenzol : le mélange se colore en rouge et laisse déposer des flocons rouges; on purifie ces derniers par cristallisation dans le chloroforme bouillant. Avec le chlorure, on a la réaction suivante :

$$2C^{12}H^{5}Az^{2}Cl + 3S^{2}O^{4} + 4H^{2}O^{2} = C^{24}H^{12}Az^{2}.S^{2}O^{4} + 2S^{2}H^{2}O^{8} + 2HCl.$$

Pour expliquer sa formation, on peut admettre qu'une partie du diazobenzol donne d'abord de l'acide phénylsulfinique, qui réagit ensuite sur une autre partie du diazobenzol, le produit foncé étant alors réduit par l'acide sulfureux. De fait, lorsqu'on traite une solution aqueuse d'azotate de diazobenzol par une solution de phénylsulfinate de sodium, il se sépare des cristaux ayant pour composition $C^{24}H^{10}Az^{2}.S^{2}O^{4}$. Ce phénylsulfinate de diazobenzol, dissous dans l'alcool, est réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique, avec fixation de deux équivalents d'hydrogène.

Le phénylbenzosulfazide cristallise dans le chloroforme en lamelles qui fondent à 145-146°. Il est insoluble dans l'eau froide, dans les acides et les alcalis étendus, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique; l'eau bouillante le dissout, sans mettre de phénol en liberté. Il réduit à chaud la liqueur de Fehling. En solution alcoolique et à chaud, l'oxyde mercurique le transforme en phénylsulfinate de diazobenzol.

Phénylsemicarbazide.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az^{3}O^{2}$
Atom. . . $C^{7}H^{9}Az^{3}O = C^{6}H^{5}.AzH.AzH.CO.AzH^{2}$.

Syn. : *Phénylhydrazine-urée.*

Pour le préparer, on chauffe doucement un sel de phénylhydrazine avec du cyanate de potassium. Il se dépose en cristaux qui fondent à 170°. Il est très soluble dans l'esprit de bois, l'alcool, l'acétone, beaucoup moins dans l'eau froide, l'éther, la benzine, la ligroïne. Il réduit à chaud la liqueur de Fehling.

L'acide chlorhydrique fumant le décompose en acide carbonique, ammoniaque et phénylhydrazine. Avec le nitrite de sodium, il engendre un dérivé nitrosé, cristallisable, que les alcalis bouillants dédoublent en acide carbonique, diazobenzolimide et ammoniaque.

Méthylphénylsemicarbazide.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az^3O^2 = C^2H^2(C^{14}H^9Az^3O^2)$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az^3O = C^6H^5.Az(CH^3).AzH.CO.AzH^2$.

Syn. : *Phénylhydrazine-méthyl-urée.*

Obtenu par Fischer en faisant réagir le cyanate de potassium sur le chlorhydrate de méthylphénylhydrazine.

C'est une masse cristalline, fusible à 133°, assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther.

L'acide chlorhydrique la dissout en contractant avec elle une combinaison instable. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Lorsqu'on ajoute à la solution alcoolique, acidulée par l'acide chlorhydrique, du nitrite de sodium, et qu'on précipite par l'eau, on obtient un dérivé nitrosé, $C^{16}H^{10}(AzO^2)Az^3O^2$, en atomes

$$C^8H^{10}(AzO)Az^3O = C^6H^5.Az(CH^3).Az(AzO).CO.AzH^2.$$

Le *nitrosométhylsemicarbazide* cristallise en lamelles dorées, fusibles à 77°.

Éthylphénylsemicarbazide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az^3O^2 = C^4H^4(C^{14}H^9Az^3O^2)$.
Atom. . . $C^9H^{13}Az^3O = C^6H^5.AzH^2.CO.AzH(C^2H^5)$.

Syn. : *Phénylhydrazine éthyl-urée.*

On la prépare en mélangeant des solutions éthérées de phénylhydrazine et d'isocyanate d'éthyle.

Elle cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à 151°, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, facilement à chaud dans l'alcool.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, en donnant naissance à un sel instable; chauffée à 100°, en tubes scellés, avec l'acide chlorhydrique fumant, elle se scinde en acide carbonique, éthylamine et phénylhydrazine; elle éprouve le même dédoublement sous l'influence de la potasse alcoolique, mais seulement à la suite d'une ébullition prolongée. Traitée par la liqueur de

Fehling, sa solution aqueuse devient d'un bleu foncé, puis il se fait un précipité de même couleur; à chaud, il se dépose de l'oxydule de cuivre.

Le *nitroso-éthylphénylsemicarbazide*, $C^{18}H^{12}(AzO^2)Az^3O^2$, qui se prépare comme son homologue inférieur, cristallise en fines aiguilles jaunes, fusibles à 86°,5 en se décomposant, à peine solubles dans l'eau, le chloroforme, la benzine, la ligroïne, facilement dans l'alcool et encore mieux dans l'acétone. Elle se dissout sans altération à froid dans les alcalis dilués; mais à l'ébullition, elle se dédouble sous leur influence en acide carbonique, éthylamine et diazobenzolimide.

Diphénylsulfocarbazide.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^4S^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^4S = (C^6H^5.Az^2H^2)^2.CS$.

Syn. : *Diphénylhydrazine sulfo-urée.*

Le sulfure de carbone s'unit à froid à la phénylhydrazine pour former le phénylthiosulfocarbazate de phénylhydrazine, composé qui cristallise en prismes hexagonaux, fusibles à 96-97°. En dissolvant ce corps dans la potasse et en précipitant par l'acide sulfurique, il se dépose des lamelles incolores, brillantes, très solubles dans l'éther, l'alcool, l'acétone, l'acide acétique glacial, constituant l'*acide phénylthiosulfocarbazique*, $C^2S^4(C^{12}H^8Az^2)$, en atomes

$$CS \begin{cases} AzH.AzH.C^6H^5 \\ SH. \end{cases}$$

Ce corps, qui est très peu stable, se décompose rapidement à 100°, lorsqu'il est dissous, en sulfure de carbone, diphénylsulfocarbazide, acide sulfhydrique et ammoniaque.

Le diphénylsulfocarbazide cristallise dans l'alcool en prismes incolores, triangulaires, assez solubles dans l'alcool chaud, l'acétone, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique. Chauffé graduellement, il se colore en vert à 130° et fond vers 150° en un liquide foncé. Sous l'influence des alcalis étendus et de la chaleur, il se transforme en une matière colorante rouge, que les acides précipitent en flocons d'un bleu noir, ayant pour formule $C^{26}H^{12}Az^4S^2$. Cette matière colorante se dissout aisément dans le chloroforme, moins facilement dans l'alcool et dans l'éther. La solution chloroformique, suivant sa concentration, prend des teintes qui varient du vert au rouge foncé; additionnée d'alcool, elle laisse précipiter des cristaux microscopiques d'un bleu noir.

Diphénylsulfosemicarbazide.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{15}Az^3S^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{15}Az^3C = C^6H^5.Az^2H^2.CS.AzH.C^6H^5$.

Syn. : *Phénylhydrazine-phénylsulfo-urée.*

Résulte de l'union de la phénylhydrazine avec l'essence de moutarde phénylique :

$$C^{12}H^8Az^2 + C^{12}H^4(C^2AzS.SH) = C^{26}H^{13}Az^3S^2.$$

On mélange simplement les deux composants, dissous dans l'alcool.

Ce produit d'addition est en prismes incolores, fusibles à 177°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, la ligroïne, se dissolvant assez bien dans l'acétone, l'alcool chaud, l'acide acétique glacial.

Méthyldiphénylsulfosemicarbazide.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az^3S^2 = C^2H^2(C^{26}H^{13}Az^3S^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az^3S = C^6H^5.Az(CH^3).AzH.CS.AzH.C^6H^5$.

Syn. : *Méthylphénylhydrazine-méthylsulfo-urée.*

Se prépare comme le précédent, en remplaçant la phénylhydrazine par la méthylphénylhydrazine.

Il est en cristaux fusibles à 154°, solubles dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Cyanure de phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^4Az^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2(CAz)^2$.

Syn. : *Dicyano-phénylhydrazine.*

Lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène sur de la phénylhydrazine, délayée dans 10 fois son poids d'eau, il se dépose une masse cristalline jaune rougeâtre qui se présente, après purification dans l'alcool bouillant et décoloration au noir, sous forme de belles lamelles jaunes. Après plusieurs dissolutions dans l'éther et précipitations par la ligroïne, on obtient des lamelles sensiblement incolores.

Chauffée à 160°, la dicyano-phénylhydrazine brunit, fond et se décompose ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans la ligroïne.

Elle paraît jouir de propriétés basiques, car elle se dissout dans l'acide chlorhydrique et le soluté est précipité par les alcalis. Traitée par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, ou plus simplement par l'eau à 150°, elle donne un produit qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, dont la composition n'est pas connue. Dissoute dans l'acide sulfurique, elle donne avec le nitrate de sodium un précipité floconneux, très stable, qui est sans doute un nitroso-dérivé.

La dicyano-phénylhydrazine réduit la liqueur de Fehling et la solution d'argent ammoniacale.

Acide phénylhydrazine-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2.S^2O^6$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2.SO^3 = C^6H^5.AzH.AzH.SO^3H$.

Lorsqu'on chauffe à 80° un mélange équimoléculaire de phénylhydrazine et de pyrosulfate de potassium, on obtient une masse fondue, qu'on reprend par l'eau chaude et dont on élimine l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryum. En filtrant à chaud et en précipitant par la potasse concentrée, on obtient des cristaux qui ont pour formule

$$C^{12}H^7KAz^2.S^2O^6 + H^2O^2.$$

On forme le même sel potassique par l'action du bisulfite de potassium sur le nitrate de diazobenzol (Strecker, Rœmer). Sous l'influence de l'oxyde jaune de mercure, il se transforme en diazobenzolsulfonate de potassium.

Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$4C^{12}H^8Az^2 + 2S^4K^2O^{14} = 2C^{12}H^7KAz^2,S^2O^6 + (C^{12}H^8Az^2)^2S^2H^2O^8 + S^2KHO^8.$$

Il est en écailles incolores, solubles à froid dans l'alcool et dans les alcalis étendus. A l'ébullition, l'acide chlorhydrique le dédouble en sulfate de potassium et un sel de phénylhydrazine :

$$C^{12}H^7KAz^2,S^2O^6 + HCl + H^2O^2 = S^2KHO^8 + C^{12}H^8Az^2,HCl.$$

Il réduit les sels de cuivre et d'argent. Les solutions aqueuses et chaudes, traitées par l'oxyde mercurique ou par le perchromate de potassium, contiennent un dérivé diazosulfoné, le diazobenzolsulfonate de potassium.

L'acide phénylhydrazine-sulfoné n'est pas connu à l'état de liberté.

Acide hydrazine-benzolsulfoné.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2.S^2O^6$.
Atom. . . $C^6H^{12}Az^2.SO^3 = SO^3H.C^6H^4.Az^2H^3$.

Lorsqu'on ajoute de l'acide p-diazosulfoné dans une dissolution alcaline étendue de sulfite de potassium, le mélange se colore en rouge vif :

$$C^{12}H^4K^2Az^2S^2O^6 = S^2K^2O^6 + C^{12}H^4Az^2.S^2O^6.$$

En acidifiant ou en chauffant la solution, elle devient jaune et présente alors les réactions caractéristiques des hydrazines :

$$C^{12}H^4K^2,2S^2O^6 + S^2K^2O^6 + H^2O^2 = C^{12}H^6K^2Az^2,2S^2O^6, + S^2K^2O^8.$$

Le sel formé, qui est très soluble, n'a pas été isolé. En chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentre, il se sépare de l'acide hydrazine-benzolsulfoné:

$$C^{12}H^6K^2Az^2,2S^2O^6 + HCl + H^2O^2 = C^{12}H^8Az^2S^2O^6 + KCl + S^2KHO^8.$$

L'acide libre cristallise en aiguilles brillantes, réduisant les sels d'argent, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*,

$$C^{12}H^7BaAz^2,S^2O^6 + 5Aq,$$

cristallise en aiguilles anhydres, solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de plomb*,

$$C^{12}H^7PbAz^2r^2O^6 + H^2O^2,$$

cristallise en fines aiguilles (Rœmer).

Benzoylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^4O^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^6H^5.Az^2H^2.CO.C^6H^5$.

Lorsqu'on traite deux molécules de phénylhydrazine, dissoute dans 5 fois son volume d'éther, par une molécule de chlorure de benzoyle, il se sépare de petits prismes blancs, fondant à 168°, peu solubles dans l'eau chaude et dans l'éther, assez solubles dans l'alcool chaud, l'acétone, le chloroforme, se dissolvant sans altération dans les alcalis.

Chauffée longtemps à 100°, en tubes scellés, avec de l'acide chlorhydrique fumant, la benzoyl-phénylhydrazine se dédouble en acide benzoïque et en phénylhydrazine. Sa solution chloroformique, additionnée d'oxyde mercurique, donne un liquide incristallisable, qui paraît être le benzoyldiazobenzol.

Dibenzoylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^4O^2)^2C^{12}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^6H^5(C^7H^5O)Az.AzH(C^7H^5O)$.

On l'obtient en faisant réagir un excès de chlorure de benzoyle sur le composé précédent ou sur le phénylhydrazine-sulfonate de potassium.

Il est en prismes blancs, fusibles à 177-178°, fort peu solubles dans l'eau, assez solubles à chaud dans l'alcool. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal; l'acide chlorhydrique fumant, à 100° et en tubes scellés, le dédouble en acide benzoïque et en phénylhydrazine.

Monobenzoyldiphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{4}O^{2}(C^{24}H^{12}Az^{2})$.
Atom. . . $(C^{6}H^{5})^{2}Az.AzH(CO.C^{6}H^{5})$.

Lorsqu'on traite la diphénylhydrazine par du chlorure de benzoyle, en solution éthérée, il se forme des cristaux fusibles à 192°, très solubles dans l'acétone et dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Méthyldibenzoylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^{2}O^{4} = C^{2}H^{2}[2C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{8}Az^{2})]$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^{2}O^{2} = C^{6}H^{5}(C^{7}H^{5}O)Az.Az(C^{7}H^{5}O)(CH^{3})$.

Lorsqu'on ajoute du sodium à une solution alcoolique de dibenzoylphénylhydrazine, il se dépose un sel cristallin en lamelles brillantes, ayant pour formule $C^{40}H^{15}NaAz^{2}O^{4}$. Il est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau et dans l'esprit de bois.

Traité par l'iodure de méthyle, il se convertit en méthyldibenzoylphénylhydrazine. Après purification dans le chloroforme et précipitation par l'alcool, cette nouvelle hydrazine se présente sous forme de cristaux blancs, fusibles à 145°, très solubles dans l'éther, l'acétone, le chloroforme et le sulfure de carbone, solubles à chaud dans la benzine, l'alcool et l'esprit de bois, insolubles dans l'eau, l'acide chlorhydrique, la ligroïne et les alcalis.

Lorsqu'on la chauffe à 70° avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se scinde en acide benzoïque, aniline et méthylamine.

Distillée avec la moitié de son poids de potasse caustique, elle fournit un liquide jaune, mélange d'aniline et de méthylphénylhydrazine.

Benzoylméthylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^{2}O^{2} = C^{2}H^{2}[C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{8}Az^{2})]$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^{2}O = C^{6}H^{5}(CH^{3})Az.AzH(C^{7}H^{5}O)$.

On traite une solution méthylique de benzoylphénylhydrazine par le sodium, on introduit le produit dans un tube scellé avec de l'iodure de méthyle. La réaction, qui commence à froid, est achevée au bain-marie.

On obtient finalement des aiguilles incolores, fusibles à 153°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, facilement dans l'alcool chaud, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique et l'acide chlorhydrique concentré.

Chauffée à 100° avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se scinde en acide benzoïque et *méthylphénylhydrazine dissymétrique* (Tafel).

Phtalylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Az^2O^6 = C^{16}H^4O^6(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Az^2O^3$.

On chauffe à 120° l'acide phtalamique avec la phénylhydrazine.

Corps fusible à 179°, que la potasse à chaud transforme en phénylhydrazine et acide phtalique.

Picrylphénylhydrazide.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^9(AzO^4)^3Az^2 = C^{12}H^4[C^{12}H^5(AzO^4)^3Az^2]$.
Atom. . . $C^6H^5.HAz.AzH.C^6H^2(AzO^2)^3$.

Syn. : *Trinitrohydrazobenzol.*

Lamelles brillantes, rouges, fusibles à 181°, qu'on prépare au moyen du chlorure de picryle et de la phénylhydrazine.

Il est peu soluble dans l'alcool, même à chaud, la benzine et le chloroforme, très soluble dans l'acétone et l'acide acétique cristallisable. Les oxydants le transforment en trinitroazobenzol.

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES ALDÉHYDES.

Éthylidène-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^2 = C^4H^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^8H^{10}Az^2 = C^6H^5.Az^2H(CH.CH^3)$.

La phénylhydrazine se combine avec les aldéhydes pour former des corps indifférents, cristallisables, généralement stables. Ces composés reproduisent leurs générateurs lorsqu'on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Pour préparer l'éthylidène-phénylhydrazine, on fait des solutions éthérées d'aldéhyde et de phénylhydrazine, cette dernière étant en léger excès. On fait cristalliser le produit de la réaction dans la ligroïne.

Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther, moins facilement dans la ligroïne; à l'air, elle tombe en déliquescence. Bouillie simplement avec de l'eau, elle se dédouble en aldéhyde et en phénylhydrazine :

$$C^4H^2(C^{12}H^8Az^2) + H^2O^2 = C^4H^4O^2 + C^{12}H^8Az^2.$$

Un autre corps prend naissance lorsqu'on chauffe directement un mélange de phénylhydrazine et d'aldéhyde, en présence de l'acide chlorhydrique concentré. Il est en cristaux granuliformes, qui possèdent de faibles propriétés basique .

Benzylidène-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{6}H^{5}.AzH.Az(CH.C^{6}H^{5})$.

Obtenue par Fischer en faisant réagir l'essence d'amandes amères sur la phénylhydrazine.

Elle cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à 152°,5, fort solubles dans l'alcool chaud, l'acétone et la benzine, beaucoup moins dans l'éther, distillables sans décomposition. Ce corps ne réduit par la liqueur de Fehling; l'acide chlorhydrique bouillant le dédouble en ses générateurs.

Benzylidène-diphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{4}(C^{24}H^{12}Az^{2})$.
Atom. . . $(C^{6}H^{5})^{2}Az.Az(CH.C^{6}H^{5})$.

Lorsqu'on mélange la diphénylhydrazine avec de l'aldéhyde benzoïque, le liquide s'échauffe et laisse déposer par le refroidissement de petits cristaux jaunes, fusibles à 122°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

Phénylfurfurazide.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{10}Az^{2}O^{2} = C^{10}H^{2}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{11}H^{10}Az^{2}O = C^{6}H^{5}.Az^{2}H(C^{5}H^{4}O)$.

Obtenue par Fischer en faisant réagir le furfurol sur la phénylhydrazine.

Cristaux incolores, tombant à l'air en déliquescence, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans la ligroïne, fondant à 96°.

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES ACÉTONES.

Acétone-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^{2} = C^{6}H^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{9}H^{12}Az^{2} = C^{6}H^{5}.HAz.C^{3}H^{6}$.

La phénylhydrazine et l'acétone s'unissent à froid, avec élimination d'une molécule d'eau :

$$C^{6}H^{6}O^{2} + C^{12}H^{8}Az^{2} = H^{2}O^{2} + C^{6}H^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2}).$$

L'acétone-phénylhydrazine est un liquide bouillant à 165°, sous la pression de $0^m,091$. Elle est soluble dans l'éther et dans les acides dilués. A chaud, les acides mettent en liberté les générateurs, tandis que l'acide nitreux donne de l'acétone et du diazobenzolimide.

Méthylbenzoyl-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2 = C^{16}H^6(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = C^6H^5.Az^2H.C \begin{cases} C^6H^5 \\ CH^3 \end{cases}$.

On obtient cette combinaison en chauffant au bain-marie un mélange d'acétophénone et de phénylhydrazine :

$$C^{16}H^8O^2 + C^{12}H^8Az^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6(C^{12}H^8Az^2).$$

Le tout se prend en une masse cristalline d'aiguilles incolores, fondant à 165°, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid.

Œnanthol-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{20}Az^2 = C^{14}H^{12}(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{13}H^{20}Az^2 = C^6H^5.AzH.C^7H^{14}$.

L'œnanthol et la phénylhydrazine s'unissent à la température du bain-marie pour former un liquide huileux, soluble dans l'éther, bouillant à 240°, sous la pression de $0^m,077$.

Chloral et phénylhydrazine.

Ces deux corps réagissent violemment l'un sur l'autre, dès la température ordinaire ; il faut opérer sur des dissolutions éthérées pour modérer la réaction. On peut alors, par l'addition de ligroïne, précipiter des aiguilles incolores, tellement instables qu'on ne peut les dessécher pour en établir la composition (Reisenegger).

Acétophénone-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2 = C^{16}H^6(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = C^6H^5.HAz^2 : C \begin{cases} C^6H^5 \\ CH^3 \end{cases}$.

Elle se prépare en chauffant à 150° la phénylhydrazine avec le méthylphénylacétoxime, préparé avec l'acétophénone et l'hydroxylamine :

$$C^{16}H^6(AzH^3O^2) + C^{12}H^8Az^2 = AzH^3O^2 + C^{16}H^6(C^{12}H^8Az^2),$$

La *benzophénone-phénylhydrazine*, $C^{26}H^{8}(C^{12}H^{5}Az^{2})$, qui fond à 137°, se prépare comme le corps précédent (Just).

ACIDES HYDRAZINIQUES.

On a vu précédemment que Fischer a combiné les acides aldéhydiques et acétoniques avec les hydrazines et que ces combinaisons sont remarquables par leur insolubilité dans l'eau. Elbers a étudié récemment ces combinaisons avec soin, ainsi que leurs produits de transformation. Voici la description de quelques-uns de ces composés.

Acide phénylhydrazine-phénylglyoxylique.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Az^{2}O^{2} = C^{6}H^{5}.Az^{2}H : C(C^{6}H^{5}).CO^{2}H$.

Précipité jaune, floconneux, qui prend naissance lorsqu'on mélange des solutions chlorhydriques étendues de phénylhydrazine et d'acide phénylglyoxylique. Même avec une dilution de $\frac{1}{1600}$, le précipité se produit après quinze minutes.

Il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'éther et dans l'alcool, dernier véhicule qui le décompose à l'ébullition.

Il cristallise dans l'acide acétique chaud en aiguilles jaunes, qui fondent à 153°, en perdant de l'acide carbonique ; la décomposition est complète vers 165°, avec formation de benzylidène-phénylhydrazine. Ses sels alcalins sont jaunes, peu solubles dans un excès d'alcali ; les sels d'argent et de cuivre sont assez stables.

En réduisant la solution alcaline par l'amalgame de sodium et en neutralisant par l'acide acétique, on obtient un précipité qui se dissout partiellement dans l'éther acétique. La portion insoluble constitue l'*acide phényl-amidacétique*, qui fond à 156° (Tiemann), et qui commence à se sublimer vers 265° (Elbers). Cet acide, avec l'aniline, constitue le produit final de la réaction :

$$C^{28}H^{12}Az^{2}O^{4} + 2H^{2} = C^{12}H^{7}Az + C^{16}H^{9}AzO^{4}.$$

Le produit, soluble dans l'éther acétique, est l'*acide phénylhydracido-phénylacétique*,

$$C^{28}H^{14}Az^{1}O^{4},$$

en atomes

$$C^{6}H^{5}.AzH.AzH.CH(C^{6}H^{5}).CO^{2}H,$$

corps qui fond vers 258°, en se décomposant ; il est peu soluble dans l'eau froide, l'éther, le sulfure de carbone, assez soluble dans la benzine et très soluble dans l'alcool ; il réduit à froid les solutions alcalines de cuivre et d'argent (Elbers).

Acides hydrazine-benzoïques.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{8}Az^{2}O^{4} = AzH(C^{14}H^{7}AzO^{4})$.
Atom. . . $C^{7}H^{8}Az^{2}O^{2} = H^{2}Az.AzH(C^{6}H^{4}.CO^{2}H)$.

On connaît les trois isomères répondant aux positions *ortho* et *méta* et *para*.

1° *Acide ortho-hydrazine benzoïque.*

On dissout une partie de chlorhydrate d'acide anthranilique (acide o-amido-benzoïque) dans 5 parties d'eau et 1 partie d'acide chlorhydrique (D = 1,14); on ajoute du nitrite de sodium, en quantité calculée pour obtenir le dérivé diazoïque correspondant; on verse alors le produit dans une solution légèrement alcaline de sulfite de sodium; enfin, le mélange est acidulé par l'acide acétique et traité par la poudre de zinc, jusqu'à décoloration.

Pour isoler l'acide hydrazinique, on sature la solution de gaz chlorhydrique, ce qui fournit un chlorhydrate, qu'on lave avec un peu d'eau froide, pour dissoudre le chlorure de sodium qu'il peut contenir, puis on fait cristalliser dans l'eau chaude et on décompose la solution aqueuse par l'acétate de sodium : l'acide libre se dépose sous forme d'une poudre cristalline.

Il est en aiguilles fines, incolores, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que dans l'eau; sa solution est décomposée avec effervescence par la liqueur de Fehling, ainsi que par les sels d'argent et de mercure.

Toutefois, lorsqu'on précipite à chaud sa solution alcaline par l'acide acétique, il perd la propriété de réduire la liqueur de Fehling, mais alors il est à l'état d'anhydride.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{4}.HCl,$$

se dépose dans l'eau chaude sous forme de fines aiguilles incolores. Il est à peine soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, fort peu dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'*anhydride hydrazine-benzoïque*,

$$C^{14}H^{6}Az^{2}O^{2},$$

en atomes

$$C^{7}H^{6}Az^{2}O = C^{6}H^{4} \begin{array}{l} \diagup CO- \\ \quad\quad | \\ \diagdown AzH.AzH, \end{array}$$

se prépare aisément en chauffant l'acide à 220°, dans une atmosphère d'acide carbonique, jusqu'à fusion complète.

Il cristallise de sa dissolution alcoolique en lamelles brillantes, hexagonales, appartenant au type clinorhombique; il s'agglutine vers 220° et fond à 242°, puis se sublime en fines aiguilles. Il est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il n'attaque pas la liqueur de Fehling, même à chaud, mais il réduit avec effervescence l'azotate d'argent ammoniacal.

Il se comporte comme un acide, car il se dissout dans les alcalis et décompose les carbonates.

Le *sel sodique*,

$$C^{14}H^{5}NaAz^{2}O^{2},$$

se sépare en lamelles argentées, lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse.

L'anhydride o-hydrazine-benzoïque se combine aussi avec les sels métalliques.

La *combinaison mercurique*,

$$C^{14}H^{6}Az^{2}O^{2}.Hg^{2}Cl^{2},$$

cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, groupées en faisceaux; on l'obtient en ajoutant du sublimé à une solution aqueuse de l'anhydride. Fischer a encore décrit une combinaison argentique avec l'azotate d'argent.

Le *dérivé diacétylé* de l'anhydride s'obtient en faisant bouillir celui-ci avec 9 fois son poids d'anhydride acétique. Il a pour formule $2C^{4}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{6}Az^{2}O^{2})$, en atomes

$$C^{7}H^{4}Az^{2}O(C^{2}H^{3}O)^{2}.$$

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, incolores, fusibles à 112°.

2° *Acide méta-hydrazine benzoïque*. (Syn. : *acide hydro-m-diazobenzoïque*).

On l'obtient lorsqu'on traite par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique le sel potassique de l'acide sulfo-m-diazobenzoïque, $C^{14}H^{4}Az^{2}O^{4}.S^{2}KHO^{6}$.

Il cristallise en lamelles hexagonales, fusibles à 186°, peu solubles dans l'eau. L'acide azoteux le convertit en *imide diazobenzoïque*, $C^{14}H^{5}Az^{3}O^{4}$:

$$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{4} + AzO^{4}H = 2H^{2}O^{2} + C^{14}H^{5}Az^{3}O^{4}.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{4}.HCl,$$

est en lamelles allongées, peu solubles.

Le *sel barytique*,

$$C^{14}H^{7}BaAz^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2},$$

se présente sous forme de mamelons, solubles dans l'eau (Griess).

3° *Acide para-hydrazine-benzoïque*.

On le prépare comme l'acide *ortho*, en prenant pour point de départ l'acide p-amido-benzoïque.

Il est soluble dans l'eau bouillante et cristallise, par un refroidissement brusque, en fines aiguilles ; par un refroidissement lent, en lamelles incolores.

Il fond à 220-225°, mais en se dédoublant en acide carbonique et en phénylhydrazine :

$$C^{14}H^8Az^2O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^8Az^2.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^8Az^2O^4.HCl,$$

cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide (Fischer).

En résumé, les acides hydrazine-benzoïques résultent de l'union des acides amidobenzoïques avec l'oxyammoniaque, moins les éléments d'une molécule d'eau :

$$AzH^3O^2 + C^{14}H^7AzO^4 = H^2O^2 + AzH(C^{14}H^7AzO^4).$$

Acide ortho-hydrazine-cinnamique.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}Az^2O^4 = AzH(C^{18}H^9AzO^4)$.
Atom. . . $C^9H^{10}Az^2O^2 = H^2Az.AzH(C^6H^4.CH : CH.CO^2H)$.

On dissout 7 parties d'acide amidocinnamique dans 5 parties d'acide chlorhydrique concentré et 50 parties d'eau chaude ; on ajoute à la bouillie cristalline, après refroidissement, un excès d'azotite de sodium. Les cristaux de chlorhydrate amidocinnamique sont convertis rapidement en une poudre jaune, cristalline, constituant un mélange de chlorure et surtout d'azotate diazocinnamique, $C^{18}H^6Az^2O^6,AzO^6H$. Ce dernier sel, peu soluble dans l'eau froide, se dissout dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement à l'état cristallin : l'eau bouillante le convertit en acide o-coumarique. Il se dissout à froid dans les sulfites alcalins, en donnant des diazosulfonates.

Le diazosulfonate de sodium, additionné d'acide acétique et de poudre de zinc, se transforme aisément en hydrazine-cinnamosulfonate de sodium, sel qu'on isole sous forme d'aiguilles jaunes par l'addition d'une dissolution saturée de chlorure de sodium, véhicule dans lequel il est à peine soluble. L'acide chlorhydrique décompose ce dernier sel en acide sulfurique et en acide hydrazine-cinnamique, lequel se transforme spontanément en anhydride, en *amidocarbostyrile*.

L'*anhydride hydrazine-cinnamique*,

$$C^{18}H^8Az^2O^2,$$

ond à 127° et se volatilise sans décomposition ; il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles incolores. Les alcalis concentrés le précipitent de sa dissolution aqueuse, et celle-ci le cède en partie à l'éther. Il ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre ou ammoniacales d'argent.

Pour le préparer facilement, on fait bouillir l'hydrazine-sulfonate de sodium

avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la couleur jaune de la solution ait à peu près disparu, et on sursature par un alcali : l'anhydride se dépose en gouttelettes huileuses, qui se transforment en fines aiguilles ; ce qui reste dissous est enlevé par l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{8}Az^{2}O^{2}.HCl,$$

est énergiquement attaqué à chaud par l'azotite de potassium : par le refroidissement, il se dépose du *carbostyrile* pur.

L'*acide éthylhydrazine-cinnamique*,

$$C^{4}H^{4}(C^{18}H^{10}Az^{2}O^{4}),$$

en atomes,

$$C^{6}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} CH : CH.CO^{2}H \\ Az(C^{2}H^{5}).AzH^{2}, \end{array} \right.$$

se prépare au moyen de l'acide éthylamidocinnamique. Pour obtenir ce dernier, on fait bouillir, pendant quelques heures, 10 parties d'acide o-amidocinnamique avec 10 parties d'iodure d'éthyle, 3,6 parties de potasse caustique, dissoutes dans 15 parties d'eau et 40 parties d'alcool. A l'évaporation, il reste une huile foncée, que l'on convertit en nitrosamine, en ajoutant à la solution sulfurique, étendue et refroidie, de l'azotite de sodium. Cette nitrosamine, $C^{4}H^{4}[C^{18}H^{8}(AzO^{2})AzO^{4}]$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 149°, fournit un acide hydrazinique, lorsqu'on la traite par l'acide acétique et la poudre de zinc. Cet acide est peu stable et réduit la liqueur de Fehling (Fischer). Il constitue l'*acide éthylquinazolcarbonique*, $C^{22}H^{12}Az^{2}O^{4}$.

A cet effet, on dissout l'acide nitrosé dans l'alcool, on y ajoute de la poudre de zinc en excès, puis peu à peu de l'acide acétique, la température ne dépassant pas 40 à 50° ; on évapore l'alcool, on reprend le résidu par l'acide sulfurique étendu, on épuise le résidu par l'éther et on redissont l'extrait éthéré dans l'acide étendu : l'acide carboné, qui cristallise peu à peu, est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il est en cristaux feuilletés, fusibles à 131°, solubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis, peu solubles dans l'eau. Il forme avec les acides des sels dédoublables par l'eau.

Éthylquinazol.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{20}H^{12}Az^{2}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{10}H^{12}Az^{2}. \end{array} \right.$$

Lorsqu'on chauffe l'acide éthylquinazolcarbonique, il fond à 162-165°, et se dédouble en acide carbonique et en éthylquinazol :

$$C^{25}H^{13}Az^{2}O^{4} = C^{2}O^{4} + C^{20}H^{12}Az^{2}.$$

Cette base, qui distille à 234-235°, cristallise dans un mélange réfrigérant en grandes lames fusibles à 30°. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa saveur est brûlante et son odeur rappelle celle de la quinoléine.

Le *sulfate*,

$$C^{20}H^{12}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

cristallise dans l'alcool éthéré en longues aiguilles, que l'eau décompose.

Le *chloroplatinate*,

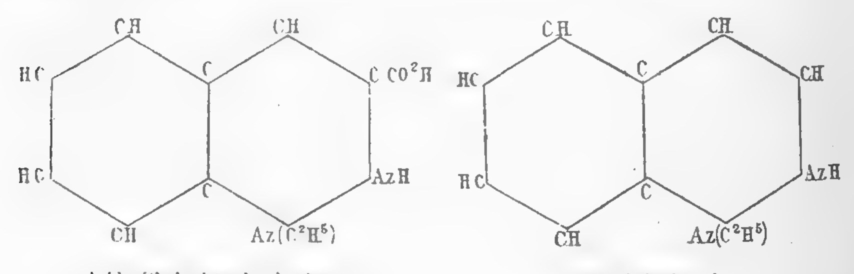
$$C^{20}H^{12}Az^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise dans l'acide chlorhydrique étendu, en prismes orangés.

Le *picrate*, qui cristallise aisément, est peu soluble.

L'éthylquinazol s'unit aussi à l'azotate d'argent et au sublimé, pour former de fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

On a représenté l'acide éthylquinazolcarbonique et son dérivé par les deux schémas suivants :



Acide éthylquinazolcarbonique, Acide éthylquinazol.

On remarquera que la nitroséthylamidocinnamique forme, par réduction, non une hydrazine, mais un acide qui ne possède pas de propriétés réductives. Il en est autrement lorsqu'on réduit l'*acide nitroséthylamido-hydrocinnamique*, lequel fournit en effet l'acide hydrazinique correspondant, susceptible à son tour de se convertir en anhydride.

Acide étylhydrazine-hydrocinnamique.

Formules { Équiv. . . $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{12}Az^{2}O^{4})$.
Atom. . . $C^{11}H^{16}Az^{2}O^{2} = C^{6}H^{4} \left< \begin{array}{l} C^{6}H^{2}.CH^{2}.CO^{2}H. \\ Az(C^{2}H^{5}).AzH^{2}). \end{array} \right.$

On commence par préparer l'acide nitrosacéthylamido-hydrocinnamique. A cet effet, on délaye 10 parties d'acide éthylamidocinnamique dans 15 parties d'eau rendue alcaline avec un peu de soude, puis on ajoute peu à peu de

l'amalgame de sodium. Lorsque la solution n'est plus colorée en jaune par l'acide acétique, on ajoute de l'acide sulfurique étendu, qui précipite en flocons blancs l'acide éthylamido-hydrocinnamique. Un excès d'acide redissout ce précipité, et, si l'on chauffe, il se dépose une huile qui est l'éthylhydrocarbazostyrile.

En ajoutant de l'azotite de sodium à la solution sulfurique bien refroidie, il se dépose une résine colorée, qui devient peu à peu cristalline. C'est le dérivé nitrosé, qu'on purifie par dissolution dans la benzine et par cristallisation dans l'acide acétique. Il est alors en lamelles allongées, incolores, fusibles à 78° et décomposables vers 150°.

Lorsqu'on traite cette nitrosamine, dissoute dans l'acide acétique, par la poudre de zinc, on obtient une solution douée d'un pouvoir réducteur énergique, propriété qui disparaît en évaporant à sec, l'acide hydrazinique se transformant en son anhydride, l'éthylhydrocarbazostyrile. Ce corps, qui constitue la majeure partie du résidu, est peu soluble dans l'éther, qui s'empare au contraire facilement de l'éthylhydrocarbostyrile formé en même temps. Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, fusibles à 165°,5, distillables sans décomposition ; il est soluble dans l'alcool et dans les acides concentrés. Chauffé en solution acide, il reprend une molécule d'eau pour reproduire son générateur.

Le *chlorhydrate d'acide éthylhydrazine-hydrocinnamique*,

$$C^{22}H^{16}Az^2O^4.HCl,$$

se présente sous forme d'une masse cristalline, très soluble dans l'eau, lorsqu'on évapore la solution d'éthylhydrocarbazostyrile dans l'acide chlorhydrique concentré ; l'éther le sépare de sa dissolution alcoolique en lamelles incolores concentriques. Il fond à 146° ; à 150-160°, il perd une molécule d'eau, ainsi que son acide chlorhydrique, et se convertit de nouveau en éthylhydrocarbazostyrile. L'hydrocarbostyrile, qui se rapproche de ce dernier par ses propriétés, n'est pas altéré, même lorsqu'on le chauffe à 150°, avec de l'acide chlorhydrique (Fischer et Kuzel).

ACIDE PHÉNYLHYDRAZINE-PYRUVIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}Az^2O^4 = C^6H^2O^4(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^9H^{10}Az^2O^2$.

L'acide pyruvique, *acide-aldéhyde*, réagit avec énergie sur la phénylhydrazine. Pour modérer la réaction, il faut dissoudre chacun d'eux dans cinq fois leur volume d'éther, refroidir avec soin et faire le mélange peu à peu.

L'acide phénylhydrazine-pyruvique se sépare sous forme d'une poudre cristalline, qu'on lave à l'éther et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Il est en aiguilles dures, brillantes, d'un jaune clair, fondant à 169°, en se décomposant. Il est soluble dans les alcalis caustiques ou carbonatés, peu soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la ligroïne.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se dédouble en acide carbonique et en éthylidène-phénylhydrazine :

$$C^{18}H^{10}Az^2O^4 = C^2O^4 + C^{16}H^{10}Az^2.$$

Il n'est pas attaqué par les acides minéraux étendus, même à l'ébullition; toutefois, en présence de l'alcool, il s'éthérifie. C'est ainsi qu'en le faisant bouillir avec de l'alcool acidifié avec de l'acide sulfurique, on obtient le composé $C^4H^4(C^{18}H^{10}Az^2O^4)$. Ce dérivé est précipité par l'eau et purifié par cristallisation dans l'alcool. Il fond à 114-115° et peut être distillé sans décomposition. Il est aisément saponifié par les alcalis.

Additionné peu à peu d'amalgame de sodium, l'acide phénylhydrazine-pyruvique fixe deux équivalents d'hydrogène et se transforme en *acide phénylhydrazine-propionique*, $C^6H^4O^4(C^{12}H^8Az^2)$. Cet acide, qui est accompagné d'aniline, est précipité par l'acide chlorhydrique étendu. Il cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool froid, l'éther et l'eau, davantage dans les alcalis et dans l'acide chlorhydrique. Il fond à 152-153°, en dégageant des produits gazeux. Sa solution alcaline réduit les oxydes de mercure et de cuivre, l'acide phénylhydrazine-pyruvique étant régénéré.

Acide méthylphénylhydrazine-pyruvique.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^{18}H^{10}Az^2O^4)$.
Atom. . . $\underset{\displaystyle CH^3}{C^6H^5Az} : C \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H. \end{cases}$

Il se prépare en faisant réagir l'acide pyruvique sur la méthylphénylhydrazine.

Il se sépare du mélange, légèrement acide, en gouttelettes oléagineuses, jaunes, qui se solidifient, se ramollissent vers 70°, et fondent à 76°.

L'eau bouillante le décompose, mais sa solution alcaline est stable. Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il se colore peu à peu en jaune rougeâtre et finit par se dissoudre : en continuant à chauffer, la coloration disparaît et il se dépose de fines aiguilles blanches par le refroidissement, alors que le soluté retient du sel ammoniac.

La nouvelle combinaison, qui paraît avoir pour formule $C^{20}H^9AzO^4$, se formerait d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{12}AzO^4 = AzH^4 + C^{20}H^9AzO^4.$$

Elle cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores, fusibles à 206°, et peuvent être distillées. Elle est soluble dans les alcalis et dans les carbonates alcalins (Fischer et Jourdan).

COMBINAISONS DE LA PHÉNYLHYDRAZINE AVEC LES SUCRES.

D'après Fischer, la phénylhydrazine paraît susceptible de se combiner avec toutes les matières sucrées qui réduisent la liqueur cupro-potassique : dextrose, glucoses, sorbine, sucre de lait, maltose, etc.

Phénylglucosazone.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{22}Az^{4}O^{8}$.
Atom. . . $C^{18}H^{22}Az^{4}O^{4}$.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie 1 partie de dextrose avec 2 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 3 parties d'acétate de sodium et 10 parties d'eau, il se sépare lentement de fines aiguilles jaunes, qui finissent par atteindre les 9/10 du poids du glucose employé.

On obtient la même combinaison avec le glucose du commerce et avec le sucre interverti. Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2C^{12}H^{8}Az^{2} = 2H^{4}O^{2} + C^{36}H^{22}Az^{4}O^{8}.$$

Comme il n'y a pas d'hydrogène mis en liberté, la réaction est sans doute beaucoup plus complexe.

La phénylglucosazone est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. Elle fond, à 204-205°, en un liquide rouge foncé ; à une température plus élevée, elle se décompose complètement. Elle réduit énergiquement la liqueur cupro-potassique.

Elle est indifférente à l'égard des alcalis. Elle se dissout, avec une couleur rouge, dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés ; il en est de même avec le chlorure stanneux ; mais, dans ce dernier cas, elle se décompose lentement, avec formation de composés basiques.

La réaction ci-dessus peut servir à caractériser le glucose. En effet, la phénylhydrazine donne naissance à un précipité avec 0gr,1 de dextrose dans 50 centimètres cubes d'eau. On peut donc l'utiliser pour rechercher la présence du glucose dans l'eau.

Avec le *lévulose*, on obtient plus facilement encore un précipité de même composition et présentant le même point de fusion. Il en est de même avec le *galactose*, mais le produit cristallin fond à 182°.

La *sorbine* donne naissance, à 100°, à une huile orangée, qui cristallise par le refroidissement. Ce corps est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, soluté qu'une affusion d'eau précipite en fines aiguilles jaunes, fusibles à 164°.

Phényl-lactosazone.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{32}Az^4O^{18}$.
Atom. . . $C^{24}H^{32}Az^4O^4$.

On l'obtient au moyen du sucre de lait, qui la produit sans subir d'inversion. Elle cristallise en fines aiguilles, beaucoup plus solubles que celles qui dérivent du glucose. Elle fond vers 200°, en se décomposant.

Le *sucre de canne* ne fournit de combinaison qu'en subissant lentement l'inversion. Mais le *maltose* fournit une *phényl-maltosazone*, de même composition, cristallisant dans l'eau bouillante en fines aiguilles jaunes, fusibles à 191-192°.

L'*inosite* et le *tréhalose*, sucres non fermentescibles, ne paraissent pas susceptibles de s'unir à la phénylhydrazine.

Dérivés hydraziniques des acides sulfonés.

Limpricht a préparé quelques dérivés hydraziniques des acides sulfonés en appliquant la méthode générale de Meyer et Lecco, c'est-à-dire en traitant par le chlorure d'étain le composé diazoïque correspondant à l'hydrazine cherchée. Si le produit de la réaction, au lieu de se déposer, reste en solution, il faut éliminer l'étain par l'acide sulfhydrique, puis évaporer le liquide à siccité.

Acide p-hydrazine toluène-m-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2.S^2O^6$.
Atom. . . $C^7H^{10}SO^3 = C^6H^3(CH^3)(SO^3H)(Az^2H^3)$.

$(CH^3 : SO^3H : Az^2H^3 = 1 : 3 : 4)$.

Il cristallise en prismes couleur de chair. Les sels de potassium et de baryum cristallisent en lamelles très solubles; leurs solutés sont décomposés à froid par le chlorure ferrique, avec dégagement gazeux.

Acide p-hydrazine-toluène-disulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2.2S^2O^6$.
Atom. . . $C^6H^2(CH^3)(SO^3H)^2(Az^2H^3)$.

Il est en cristaux solubles dans l'alcool.

Le sel de baryum *acide* cristallise avec 5 équivalents d'eau; le sel *neutre* se dépose sous forme de cristaux blancs, très solubles.

Acide o-hydrazine-toluène-p-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^{2}.S^{2}O^{6}$.
Atom. . $C^{7}H^{6}(Az^{2}H^{3})(SO^{3}H)$.

$(Az^{2}H^{3} : SO^{3}H = 2 : 4)$

Cet acide cristallise en longues aiguilles, à peine solubles dans l'alcool. Tandis que le sel potassique retient 2 molécules d'eau, le sel barytique est anhydre.

Acide nitro-crésylhydrazine-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}(AzO^{4})Az^{2}.S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{6}H^{2}(CH^{3})(AzO^{2})(Az^{2}H^{3})(SO^{3}H)$.

$(CH^{3} : AzO^{2} : Az^{2}H^{3} : SO^{3}H = 1 : 2 : 4 : 5)$

Cristaux jaune clair, dont le sel de baryum cristallise avec 4 molécules d'eau.

Acide nitrobenzine-hydrazine-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{7}(AzO^{4})S^{2}O^{6} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{6}H^{3}(Az^{2}H^{3})(AzO^{2})(SO^{3}H) + H^{2}O$.

$(Az^{2}H^{3} : AzO^{2} : SO^{3}H = 1 : 3 : 6)$

Aiguilles brillantes, d'un jaune brunâtre, dont les sels de potassium et de baryum cristallisent avec trois équivalents d'eau, celui de plomb avec 8 équivalents.

Traité par le sulfure d'ammonium ou le chlorure d'étain, cet acide est réduit et se transforme en *amidobenzine-hydrazine-sulfonique*,

$$C^{12}H^{7}(AzH^{2}).S^{2}O^{6},$$

en atomes

$$C^{6}H^{3}(Az^{2}H^{3})(AzH^{2})(SO^{3}H).$$

Le chlorhydrate, le sulfate et l'azotate de cette base sont incristallisables.

L'acide hydrazobenzine-disulfonique, attaqué par l'acide nitreux, fournit le dérivé diazoïque, déjà isolé par Brunnemann et Valentine. Traité par le chlorure d'étain, ce corps, qui répond à la formule

$$C^{24}H^{10}Az^{4}S^{2}O^{16} + H^{2}O^{2},$$

engendre un dérivé hydrazinique cristallisable.

L'*acide phénylhydrazine sulfonique,*

$$C^{12}H^8Az^2.S^2O^6,$$

qu'on prépare en chauffant à 160° un mélange de sulfate de phénylhydrazine et de chlorhydrine sulfurique, se prépare plus facilement par l'action de la même température sur l'éthylsulfate de phénylhydrizine. Il se sépare de l'alcool qui distille, et il reste comme résidu de l'acide phénylhydrazine sulfonique (Limpricht).

Phtalylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{10}Az^2O^4 = C^{16}H^2O^4(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{10}Az^2O^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle Az^2H.C^6H^5$.

Obtenue en chauffant à 150° un mélange équimoléculaire d'anhydride phtalique et de phénylhydrazine :

$$C^{16}H^4O^6 + C^{12}H^8Az^2 = H^2O^2 + C^{28}H^{10}Az^2O^4.$$

Belles aiguilles jaunes, fusibles à 177-178°, que la potasse ou l'acide chlorhydrique scindent en acide phtalique et phénylhydrazine.

Le *dérivé benzoylé,*

$$C^{14}H^4O^2(C^{28}H^{10}Az^2O^4),$$

en atomes

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle Az^2(C^7H^5O)(C^6H^5),$$

cristallise en lamelles blanches, fusibles à 193° (Hötte).

En faisant réagir sur l'anhydride phtalique deux molécules de phénylhydrazine, il se dégage de l'ammoniaque et on isole des cristaux prismatiques, fusibles à 210°, ayant pour composition $C^{40}H^{15}Az^3O^4$:

$$C^{16}H^4O^6 + 2C^{12}H^8Az^2 = AzH^3 + H^2O^2 + C^{40}H^{15}Az^3O^4.$$

Succinyl-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}Az^2O^4 = C^8H^2O^4(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^{10}Az^2O^2 = C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle Az^2H.C^6H^5$.

Se prépare avec l'anhydride succinique et la phénylhydrazine.

Lamelles fusibles à 156° (Hötte).

CHAPITRE X

BASES PYRROLIQUE

I

BASES $C^{2n}H^{2n-3}Az$.

Les bases qui répondent à cette formule appartiennent en partie à la série grasse. Voici l'énumération des principales d'entre elles :

1° Le *pyrrol*, C^8H^5Az.

2° l'*homopyrrol*, $C^{10}H^7Az$.

3° La *méthylhydropyridine*, $C^{12}H^9Az$.

4° La *dihydrotoluidine*, $C^{14}H^{11}Az$.

5° La *tropidine*, $C^{16}H^{13}Az$. (Voy. Chastaing, t. VIII, 6e fascicule, p. 501.)

L'*oxytétraldine*. (Voy. Aldéhydes proprement dits, t. VII, p. 78.)

6° La *dihydrotriacétonamine*, $C^{18}H^{15}Az$. (Voy. Bourgoin, t. VII. Aldéhydes proprement dits et Acétones, p. 283.)

7° L'*isoamylhydropyridine*, $C^{20}H^{17}Az$.

8° La *valéritrine*, $C^{30}H^{17}Az$. (Voy. Aldéhydes, t. VII, p. 103.)

PYRROL.

Formules { Équiv. . . C^8H^5Az.
Atom. . . $C^4H^5Az = \begin{matrix} CH : CH \\ CH : CH \end{matrix} \Big> AzH$. }

Historique. — Formation.

Le pyrrol a été signalé pour la première fois par Runge, qui l'obtint en soumettant à la distillation la liqueur acide provenant du traitement, par l'acide sulfurique dilué, des produits de la distillation sèche des matières

animales : il est entraîné dans le récipient par la vapeur d'eau. Ainsi obtenu, c'est un corps huileux, volatil, possédant une odeur de rave fort désagréable, ayant la propriété de communiquer une coloration rouge purpurine au bois de sapin, humecté d'acide chlorhydrique[1]. En 1851, Anderson a retrouvé le même corps dans l'*huile d'os*; il l'a isolé à l'état de pureté et en a établi la composition. Depuis cette époque, il a été étudié par plusieurs chimistes : Schwanert, Hesse, Limpricht, Schiff, Weidel et Ciamician, Chichester Bel et Lapper, Böttinger, Köttnitz, etc.

Le pyrrol prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans la distillation sèche des matières animales, notamment des os et de la houille (Runge — Anderson).

2° Dans la distillaton du muciate d'ammonium (Schwanert), du saccharate d'ammonium (Chichester Bel et Lapper) :

$$C^{12}H^{8}(AzH^{4})^{2}O^{16} = 3H^{2}O^{2} + C^{2}H(AzH^{4})O^{6} + C^{2}O^{4} + C^{8}H^{5}Az.$$

3° Dans l'action de la baryte, vers 150°, sur l'albumine (Schützenberger, Bourgeois).

4° Dans la distillation sèche de la gélatine.

5° Dans la distillation sèche de l'amidoglyoxylate de calcium (Böttinger).

6° Lorsqu'on chauffe, au-dessus de 200°, l'acide glutamique, ou dans la distillation sèche du pyroglutamate de calcium (Haitinger).

7° Dans la décomposition par la chaleur de l'acide carbopyrrolique (Schwanert) :

$$C^{10}H^{5}AzO^{4} = C^{2}O^{4} + C^{8}H^{5}Az.$$

En présence de l'acide chlorhydrique, ce dédoublement s'opère vers 60°, mais le pyrrol formé se convertit aussitôt en *rouge de pyrrol.*

8° On rencontre le pyrrol, en petite quantité, dans les produits de la putréfaction de la levure de bière (O. Hesse).

9° En faisant passer la diéthylamine à travers un tube chauffé au rouge (Bell) :

$$(C^{4}H^{4})^{2}AzH^{3} = 3H^{2} + C^{8}H^{5}Az.$$

10° En faisant passer l'éthylallylamine sur de l'oxyde de plomb, maintenu à une température de 400-500° (Kœnigs).

R. Schiff considère le pyrrol comme une base imidée, ayant pour formule atomique

```
     AzH
    /   \
  HC  .  CH
  |       |
  HC  :  CH
```

1. Runge. *Ann. de Poggend.*, XXXI, 55.

Chichester Bel et Lapper ont proposé le schéma suivant :

```
     AzH
    /   \
  HC     CH
  ||     ||
  HC  -  CH
```

Limpricht avait admis que le pyrrol est le dérivé amidé d'un carbure d'hydrogène, le *tétrol*, dont il suppose l'existence dans les dérivés de l'acide mucique ; d'où la formule rationnelle :

```
HC : C(AzH²).
|
HC : CH.
```

Mais les expériences de Bell tendent à prouver que le pyrrol est une base imidée.

Préparation.

On traite, à plusieurs reprises, par de l'eau acidulée, du goudron d'os distillé et on recueille ce qui passe ensuite de 98 à 130° ; on soumet ce produit, dans une cornue de cuivre, à l'action de la potasse caustique, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on traite la masse par l'eau, on réunit les liquides huileux et on les distille dans la vapeur d'eau, de manière à recueillir à part ce qui passe entre 110 à 130°. En fractionnent cette dernière portion, on obtient : 1° du toluène, bouillant à 111°, après purification par les acides, qui résinifient les impuretés ; 2° de l'éthylbenzine, qui bout à 134° ; 3° du pyrrol, qui est le produit le plus abondant.

Le pyrrol avait été purifié par Anderson au moyen de lavages à l'eau, qui dissolvait les bases pyridiques, et aussi de notables quantités de pyrrol, ce qui explique le faible rendement obtenu par ce chimiste. La transformation en dérivé mercurique fournit toujours une certaine quantité de rouge de pyrrol. Il est préférable de passer par le dérivé potassé, comme moyen de purification.

A cet effet, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et chauffé, on ajoute le produit et peu à peu du potassium. Après le refroidissement, on lave rapidement à l'éther sec le produit potassé ; on décompose ensuite ce dernier par l'eau, ce qui met en liberté le pyrrol ; on le distille dans la vapeur d'eau, on le sèche sur la potasse caustique et on le rectifie (Ciamician et Weidel).

Propriétés.

Récemment préparé, le pyrrol est un liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur chloroformique, puis piquante. Il bout à 126-127° ; à 126°,2, sous la pression de 0m,7465 ; sa densité à 12°,5 est égale à 0,9752.

Il se colore peu à peu à l'air et finit par brunir complètement; mais, à la distillation, il peut être obtenu de nouveau sous forme d'un liquide incolore.

Il est légèrement soluble dans l'eau, insoluble dans les liqueurs alcalines; l'éther et l'alcool le dissolvent aisément.

Avec le bois de sapin, humecté d'acide chlorhydrique, ses vapeurs déterminent une coloration rose, qui passe peu à peu au rouge carmin; cette réaction est caractéristique.

Il ne se dissout que lentement dans les acides étendus; abandonnées à elles-mêmes, plus rapidement à chaud, ces solutions se colorent et donnent naissance à un précipité gélatineux tellement abondant, qu'on peut retourner le vase sans que le produit s'écoule. Dans cette réaction, il y a fixation d'eau, dégagement d'ammoniaque et formation de rouge de pyrrol :

$$3C^8H^5Az + H^2O^2 = AzH^3 + C^{24}H^{14}AzO^2.$$

Le pyrrol se comporte vis-à-vis de la plupart des réactifs comme un corps indifférent, ou se convertit en rouge de pyrrol.

Tandis que le sodium ne l'attaque que lentement, même à chaud, le potassium s'y dissout aisément avec élévation de température et dégagement gazeux, puis le liquide se prend en masse cristalline par le refroidissement. Il en résulte du pyrrol potassé, C^8H^4KAz, que l'eau dédouble en pyrrol et en potasse :

$$C^8H^4KAz + H^2O^2 = KHO^2 + C^8H^5Az.$$

Lorsqu'on chauffe pendant 5 heures en vase clos, à 180-190°, 5 parties de pyrrol avec 11 parties d'anhydride phtalique et 15 parties d'acide acétique cristallisable, le produit de la réaction, épuisé par l'alcool et purifié par cristallisation dans ce véhicule, fournit de fines aiguilles jaunes, fusibles à 240-241°, constituant un anhydride ayant pour formule $C^{24}H^7AzO^4$. Ce corps se dissout dans la potasse étendue; bouillante et les acides en précipitent un corps soluble dans l'éther, cristallisant en aiguilles fusibles à 174-184°, mais en se transformant partiellement en anhydride; c'est l'acide correspondant à ce dernier. Ciamician attribue à ces deux corps les formules atomiques suivantes :

```
        C⁴H³Az                        C⁴H³Az
         \  /                          \  /
    C⁶H⁴ / C \ O                  C⁶H⁴ / C.OH
         \ CO /                        \ CO²H
```

Pyrrolène-phtalide.

Acide pyrrolène-phénylcarbinol orthocarbonique.

Le *sel d'argent* est une poudre blanche, cristalline, donnant avec l'iodure de méthyle un *éther méthylique*, $C^2H^2(C^{24}H^9AzO^6)$, qui cristallise en prismes fusibles à 104-105° (C. et D.).

Le pyrrol réduit l'oxyde d'argent, avec formation d'un acide cristallisable, dont le sel basique de plomb est insoluble dans l'eau, et qui réduit encore l'oxyde d'argent (Liubavin). Suivant Goldsmidt, il se forme dans cette oxyda-

tion un acide très soluble, dont les sels d'argent et de plomb sont à peine solubles dans l'eau. Ciamician et Weidel n'ont obtenu avec l'oxyde d'argent qu'un rendement insignifiant.

Le chlorure ferrique colore la solution chlorhydrique du pyrrol, d'abord en vert, puis en noir; il en est de même du dichromate de potassium, qui donne finalement un précipité noir. L'acide nitrique le résinifie et fournit de l'acide oxalique.

Les sels du pyrrol ne sont pas connus, sans doute à cause de l'instabilité de cette base sous l'influence des acides. La solution chlorhydrique donne avec le chlorure de platine un précipité noir, platinifère, au bout de quelques minutes.

La solution alcoolique précipité les sels de mercure et de cadmium.

Le *chloromercurate*,

$$C^8H^5Az,2HgCl,$$

est une poudre blanche, cristalline, aisément soluble dans l'alcool.

Le *sel de cadmium*,

$$2C^8H^5Az.3CdCl,$$

est sous forme d'une poudre blanche, cristalline, aisément soluble dans l'acide chlorhydrique (Anderson).

Avec l'acide picrique, on obtient une combinaison, qui se dépose en aiguilles rouges peu stables, car elles perdent leur base sous la cloche sulfurique.

Le pyrrol potassé est au contraire très stable, car il ne se détruit qu'au rouge, tandis que l'eau le dédouble dès la température ordinaire; avec le chloroforme, il engendre de l'*isochloropyridine* (Ciamician); chauffé vers 200°, dans un courant d'acide carbonique, il absorbe ce gaz et se transforme en acide β-carbopyrrol.

Tenu en suspension dans l'éther, le pyrrol potassé absorbe le chlorure de cyanogène, avec élévation de température. En chassant l'éther au bain-marie, il reste un liquide brun, odorant, non distillable, qui finit par se polymériser. Il se produit alors une masse cristalline qui, convenablement purifiée dans l'alcool bouillant, se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 210°, ayant pour formule

$$(C^8H^4Az.C^2Az)^3 = C^{30}H^{12}Az^6.$$

Ce corps, peu soluble dans l'alcool, se volatilise au-dessous de 300°, en se décomposant partiellement. Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, ni par l'acide azotique dilué; mais la potasse alcoolique le dédouble en pyrrol et en acide cyanurique :

$$C^{30}H^{12}Az^6 + 3H^2O^2 = 3C^8H^5Az + C^6Az^3H^3O^6.$$

Traité par l'hydrogène naissant, le pyrrol se convertit en *déhydropyrrol* (Ciamician et Dennstedt).

Lorsqu'on chauffe, dans un appareil à reflux, parties égales de pyrrol et d'hy-

droxylamine, en présence d'alcool et de carbonate de sodium, la liqueur se colore en rouge et il y a formation de carbonate d'ammonium. On évapore au bain-marie, on lave à l'eau et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool bouillant, additionné de noir animal. Il se sépare des croûtes blanches, cristallines, fusibles à 175°,5, ayant pour formule $C^8H^8Az^2O^4$. Ce corps a donc pris naissance d'après l'équation suivante :

$$C^8H^5Az + 2AzH^3O^2 = AzH^3 + C^8H^8Az^2O^4.$$

Lorsqu'on attaque le pyrrol par une solution étendue d'hypochlorite de sodium, il y a élévation de température, coloration brune et séparation d'un peu de matière charbonneuse. Après un repos de 24 heures, si l'on distille dans la vapeur d'eau, il passe de l'ammoniaque et une huile plus lourde que l'eau, formée de pyrrol inattaqué et de pyrrols chlorés. Le résidu de la distillation est-il acidifié par l'acide sulfurique étendu et soumis à une nouvelle distillation avec la vapeur d'eau, il passe un corps huileux, qui se solidifie dans le récipient et qui constitue le *pyrrol tétrachloré*, et il reste dans la cornue de l'acide dichloromaléique. L'hypochlorite de soude transforme donc le pyrrol en plusieurs produits, notamment en pyrrols chlorés, ammoniaque et acide dichloromaléique (Ciamician et Silber).

Dérivés du pyrrol.

MÉTHYLPYRROL.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^8H^5Az)$.
Atom. . . $C^4H^4.Az.CH^3$.

Il prend naissance dans la distillation sèche du mucate de méthylamine. Il se forme en même temps un corps cristallin, fusible à 89-90°, le *diméthylcarbopyrrolamide*, ainsi qu'une petite quantité d'un composé qui paraît être le *triméthyldicarbopyrrolamide* (Bell Chichester).

On l'obtient plus aisément en chauffant en vase clos du pyrrol potassé avec l'iodure de méthyle. Au bout de quelque temps, il se manifeste une vive réaction ; lorsque l'ébullition a cessé, on ouvre les tubes, on distille le tout avec de la vapeur d'eau, on épuise le liquide distillé avec de l'éther ; celui-ci est évaporé, le résidu est desséché sur le chlorure de calcium et purifié par distillation (Ciamician et Dennstedt).

Le méthylpyrrol est un liquide incolore, bouillant à 112-113° (Bell Chichester), à 114-115° (Ciamician et Dennstedt), ayant pour densité 0,9203 à la température de 10° (Bell Chichester).

On le transforme en *pseudo-acétylméthylpyrrol* en chauffant à l'ébullition, pendant 10 à 12 heures, 10 parties de méthylpyrrol avec 70 parties d'anhydride

acétique et 12 parties d'acétate de sodium. Le produit étant distillé dans le vide pour éliminer l'anhydride et le méthylpyrrol inattaqués, le résidu est épuisé par l'éther et soumis à la distillation fractionnée. On obtient ainsi un liquide bouillant à 200-202°, très analogue au pseudo-acétylpyrrol (Ciamician et Dennstedt).

ÉTHYLPYRROL.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^4H^4(C^8H^5Az). \\ \text{Atom.} \ldots & C^4H^4.Az.C^2H^5. \end{array} \right.$$

Pour préparer ce dérivé, Liubawin traite le pyrrol potassé par un excès d'iodure d'éthyle. Après la réaction, on distille l'excès d'iodure et on soumet le résidu à la distillation fractionnée; mais ce procédé donne un produit difficilement pur.

Il est préférable de soumettre à la distillation sèche le mucate d'éthylamine, séché au préalable dans le vide :

$$C^{12}H^{10}O^{16}.2C^4H^7Az = 4H^2O^2 + 2C^2O^4 + C^4H^7Az + C^4H^4(C^8H^5Az).$$

L'excès d'éthylamine donne naissance à un dérivé du carbopyrrolamide de Schwanert, $C^{10}H^4(C^4H^5)^2Az^2O^2$, et il reste dans la cornue, après distillation, une petite quantité de *triéthyldicarbopyrrolamide* :

$$C^{12}H^{10}O^{16}.2C^4H^7Az + C^4H^7Az = 6H^2O^2 + C^{24}H^{19}Az^3O^4.$$

Le produit distillé se sépare par le repos en deux couches; la supérieure, qui est huileuse, renferme environ parties égales de pyrrol et du premier dérivé. On sépare le pyrrol par distillation fractionnée.

C'est un liquide incolore, bouillant à 131°, ayant pour densité 0,9042 à 10°, possédant une odeur qui rappelle celle de son générateur. Il est peu soluble dans l'eau froide et les acides étendus, facilement dans les acides azotique, chlorhydrique et acétique concentrés. Ses vapeurs colorent en rouge intense le bois de pin, imprégné d'acide chlorhydrique.

Il donne avec l'acide sulfurique une solution foncée, qui passe au noir intense par l'addition de bichromate de potassium.

Il précipite en blanc une solution alcoolique de chlorure mercurique et colore fortement le chlorure mercurique, mais sans donner le moindre précipité, même au bout de 24 heures, dernière réaction qui le distingue nettement du pyrrol.

D'ailleurs, cette base présente avec le pyrrol des différences frappantes avec les acides concentrés : bouilli avec de l'acide chlorhydrique concentré, le pyrrol se transforme rapidement en une masse gélatineuse de rouge de pyrrol, tandis que l'éthylpyrrol, dans les mêmes conditions, n'éprouve aucune altération.

Lorsqu'on chauffe les deux corps avec de l'acide azotique concentré, la réac-

tion est violente ; à froid, le pyrrol fournit du rouge pyrrolique, mais le dérivé éthylé laisse déposer un liquide oléagineux, qui paraît être un dérivé nitré. Enfin, l'éthylpyrrol n'est point attaqué par le potassium.

Chauffé avec le chlorure de benzoyle, l'éthylpyrrol donne facilement des produits résineux. Avec l'eau de brome, on obtient de l'*éthylpyrrol tétrabromé*, $C^4H^4(C^8HBr^4Az)$, corps fusible à 90°, insoluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool en aiguilles brillantes, qui se décomposent au-dessus de 100° (Bell).

Bouilli pendant longtemps avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en éthylamine et un corps basique, ayant pour formule $C^{32}H^{24}Az^2O^4$:

$$3C^{12}H^9Az + 2H^2O^2 = C^4H^7Az + C^{32}H^{24}Az^2O^4.$$

Cette base est sous forme d'une poudre amorphe, fusible à 165-170°, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se combine aux acides, notamment à l'acide chlorhydrique, pour former un sel en lamelles rouge sang.

ISOAMYLPYRROL.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{10}(C^8H^5Az)$.
Atom. . . $C^4H^4.Az.C^5H^{11}$.

Lorsqu'on soumet à la distillation le mucate d'amylamine, on obtient une petite quantité d'un liquide doué d'une odeur agréable, bouillant à 180-184°, ayant pour densité 0,8786 à 10°. Il est difficile de le séparer de la *diamylcarbopyrrolamide*, corps qui cristallise dans l'alcool faible en prismes fusibles à 77° (Chichester Bell).

Soumis à la distillation sèche, les mucates de diéthylamine, de triéthylamine et de diamylamine dégagent de l'acide carbonique vers 180°, et la presque totalité des amines passent à la distillation. Il reste dans la cornue une masse résineuse, goudronneuse, qui ne fournit aucune matière propre à l'analyse ; seuls, les mucates des amines primaires fournissent des dérivés pyrroliques.

ALLYLPYRROL.

Formules { Équiv. . . $C^6H^4(C^8H^5Az)$.
Atom. . . $C^4H^4.Az.C^3H^5$.

On fait réagir au bain-marie une solution éthérée de bromure d'allyle sur le pyrrol-potassé ; après avoir chassé l'éther, on lave le résidu à l'eau, on sèche sur du chlorure de calcium et on distille dans le vide.

L'allylpyrrol est un liquide incolore, qui brunit lentement à l'air ; il possède une odeur allylique ; il bout à 105°, sous une pression de 58 millimètres. Il n'est pas distillable sous la pression ordinaire.

Il est à peine soluble dans l'eau ; mais il se dissout en rouge dans l'acide

chlorhydrique, et la solution laisse déposer, par une addition d'eau, une matière amorphe, analogue un rouge de pyrrol.

Il donne avec le chlorure mercurique un précipité blanc (Ciamician et Dennstedt).

PHÉNYLPYRROL.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4(C^8H^5Az)$. Atom. . . $C^4H^4.Az.C^6H^5$.

Soumis à la distillation sèche, le mucate d'aniline fournit de l'acide carbonique, de l'aniline et un corps solide, cristallisable, insoluble dans l'acide chlorhydrique (Kottnitz).

Avec le saccharate d'aniline, on obtient également un produit qu'on lave à l'acide chlorhydrique et qu'on fait cristalliser dans l'alcool faible (Altmann).

Il cristallise en aiguilles nacrées, brillantes, à odeur camphrée, fusibles à 62° (K.). Tout d'abord incolore, il rougit à l'air; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine. Les acides et les alcalis n'ont pas d'action sur lui (1).

La solution donne avec le sublimé un composé

$$2C^{20}H^9Az.Hg^2Cl^2,$$

qui se précipite en flocons insolubles dans la benzine, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool bouillant, le chloroforme, le sulfure de carbone (K.). Il donne avec l'acide chlorhydrique une solution verte.

TOLYLPYRROL.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6(C^8H^5Az)$. Atom. . . $C^4H^4.Az.C^6H^4.CH^3$.

Obtenu par Lichtenstein dans la distillation sèche du mucate de p-toluidine, ce sel donne en même temps un corps qui répond à la formule $C^{56}H^{18}Az^2$.

Le *dérivé chloromercurique* a pour formule

$$2C^{22}H^{11}Az.Hg^2Cl^4.$$

Chauffé à 50°, en vase clos, avec du chlorure d'acétyle, le tolylpyrrol fournit un dérivé cristallisé, le *tétracétylbenzopyrrol*,

$$4C^4H^2O^2[C^{14}H^6(C^8H^5Az)],$$

en atomes

$$C^{19}H^{19}AzO^4 = C^7H^7.Az.C^4(C^2H^3O)^4.$$

1. Altmann. *Ber. der deutsch. chem. Gesells.*, t. XIV, p. 933.

PYRROL TÉTRACHLORÉ.

Formules { Équiv. . . C^8HCl^4Az.
Atom. . . $C^4HCl^4Az = C^4Cl^4.AzH$.

On attaque par la poudre de zinc et l'acide acétique le perchlorure de pyrrocolle perchloré ; il se dégage de l'acide carbonique et il passe à la distillation, avec la vapeur d'eau, une substance volatile, qui se solidifie sous forme d'une masse blanche, cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne bouillante. C'est le pyrrol perchloré. (Ciamician et Silber.)

On le prépare synthétiquement en chauffant pendant 8 heures, à 160°, 3 parties d'imide dichloromaléique avec 12 parties de perchlorure de phosphore; en versant le produit dans l'eau, on obtient par distillation à la vapeur une huile lourde, à odeur piquante; on épuise par l'éther, on réduit le corps obtenu par l'acide acétique et la poudre de zinc; en distillant alors dans un courant de vapeur d'eau, il passe une huile qui ne tarde pas à se solidifier dans le récipient et qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne; ce produit est identique avec celui qu'on obtient en prenant le pyrrocolle pour point de départ.

Traité par le perchlorure de phosphore, l'imide maléique dichloré donne naissance à un composé qui a pour formule C^8H^7Az; c'est ce composé qui fournit par réduction le pyrrol tétrachloré. On a vu précédemment que le pyrrol tétrachloré prend encore naissance lorsqu'on attaque le pyrrol par l'hypochlorite de soude. Dans cette réaction, il se forme en outre de l'ammoniaque, de l'acide maléique dichloré et de l'acide dichloracétique (C. et S.).

Le pyrrol tétrachloré cristallise en lamelles fusibles à 110°, mais en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il est très volatil et son odeur rappelle celle du tribromophénol. C'est un corps peu stable, car il se décompose spontanément en donnant une masse noire carbonatée.

L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge brun; l'addition de quelques gouttes d'eau fait naître une coloration violette, qui vire au vert avec une plus grande quantité d'eau.

Il n'est attaqué par la poudre de zinc qu'en présence de la potasse au maximum de concentration : il se dégage de l'ammoniaque. En distillant ensuite le produit avec la vapeur d'eau, il passe un liquide huileux, qui possède les caractères du pyrrol, tout en contenant encore du chlore. Ce produit chloré est instable, car il se décompose complètement à chaud, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

TÉTRA-IODOPYRROL.

Formules { Équiv. . . C^8HI^4Az.
Atom. . . C^4HI^4Az.

On traite le pyrrol-potassé à froid par une solution éthérée d'iode, tant

que celle-ci se décolore; la réaction terminée, on chasse l'éther au bain-marie; on reprend le résidu par l'alcool bouillant, en présence de noir animal lavé. La solution alcoolique est précipitée par l'eau bouillante et on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool chaud. On peut aussi dissoudre 2 grammes de pyrrol dans 300 centimètres cubes d'eau, additionnée d'un peu de potasse, puis on ajoute 30 grammes d'iode dissous dans l'iodure de potassium; le précipité qui se dépose est lavé à l'eau et purifié par cristallisation dans l'alcool étendu (Ciamician et Silbert).

Il est en prismes incolores, insolubles dans l'eau et dans les acides, solubles dans l'alcool chaud, l'éther, l'acide acétique glacial. Il se décompose à 140-150°, sans entrer en fusion. L'acide chlorhydrique le décompose à l'ébullition.

Avec le nitrate d'argent, la solution alcoolique fournit un précipité blanc, qui noircit immédiatement; elle est colorée en vert par le chlorure mercurique.

Traité à chaud par l'anhydride acétique ou par le chlorure acétique, ce dérivé tétraiodé perd de l'iode et paraît fournir la combinaison $C^4H^2O^2(C^8H^4IAz)$.

Par simple dissolution dans la soude, la potasse alcoolique, ou bien dans l'éthylate de sodium ou de potassium, il engendre une combinaison cristallisable, soluble dans l'eau, décomposable par les acides, même par l'acide carbonique, avec mise en liberté de tétra-iodopyrrol (Ciamician et Dennstedt).

ACÉTYLPYRROL ET PSEUDO-ACÉTYLPYRROL.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^7AzO^2 = C^4H^2O^2(C^8H^5Az).\\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^7AzO = C^4H^4.Az(C^2H^3O).\end{cases}$$

Tandis que le choroforme, la potasse alcoolique, l'aldéhyde, le sulfure de carbone, l'essence de moutarde n'ont pas d'action sur le pyrrol, l'anhydride acétique fournit un dérivé acétylé fondant à 90°, très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse alcoolique le dédouble en acide acétique et en pyrrol.

Le brome fournit le composé dibromé $C^4H^2O^2(C^8H^5Az).Br^2$, corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool (Schiff).

Ciamician et Dennstedt considèrent le corps de Schiff comme un *pseudo-acétylpyrrol*, ayant pour formule atomique

$$C^6H^7AzO = C^4H^3(C^2H^3O).AzH = CO.CH^3.C^4H^3(AzH);$$

ce corps est alors le *pyrol-méthylacétone*.

Ils le préparent en chauffant pendant 6 heures, dans un appareil à reflux, 50 grammes de pyrrol, 300 grammes d'anhydride acétique et 60 grammes d'acétate de sodium fraîchement fondu. Après avoir distillé dans le vide, au bain-marie, le résidu est distillé dans un courant de vapeur d'eau : il passe une huile lourde, puis un corps qui se solidifie par le refroidissement. En reprenant le résidu

par l'eau bouillante et le noir animal, le liquide filtré laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles de plusieurs centimètres de longueur, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

Ce corps, qui est le composé de Schiff, donne un sel argentique, qui a pour formule $C^4H^2O^2(C^8H^4AgAz)$.

En l'oxydant par le permanganate, il engendre un acide peu stable, qui cristallise dans la benzine en aiguilles jaunâtres, fusibles à 74-76°; cet acide, qui est hydraté, perd son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Contrairement aux assertions de Schiff, la potasse alcoolique, même bouillante, est sans action sur le pseudo-acétylpyrrol. Traité par l'hypochlorite de sodium, il fournit les mêmes produits de dédoublement que le pyrrol, c'est-à-dire du pyrrol tétrachloré, de l'acide maléique dichloré, de l'ammoniaque et de l'acide dichloracétique (Ciamician et Silber).

Toutefois, le véritable acétyl-pyrrol prend naissance dans l'action de l'anhydride acétique sur le pyrrol : il passe d'abord avec la vapeur d'eau, dans la préparation de son isomère, comme étant plus volatil.

On le prépare plus avantageusement en traitant le pyrrol-potassé par une dissolution éthérée de chlorure acétique; il faut opérer avec précaution, car la réaction est très énergique. On chasse l'éther au bain-marie, on ajoute de l'eau et on distille dans un courant de vapeur d'eau; on dessèche sur le chlorure de calcium et on fractionne.

L'acétyl-pyrrol est un liquide doué d'une odeur caractéristique, bouillant à 181-182° (corr.). Traité par la potasse alcoolique, il se dédouble en acide acétique et en pyrrol. Chauffé à 250-280°, il fournit une quantité considérable de son isomère, le pyrrylméthylacétone; un peu au-dessous de 300°, il y a destruction du produit (Ciamician et Magnaghi). Chauffé à 290-300° avec de l'anhydride acétique, il se transforme en *pyrrylène-dimétylacétone*.

Le *pseudo-acétyl-pyrrol monobromé*, en atomes

$$C^6H^6BrAzO = C^4H^2Br(C^2H^3O).AzH,$$

s'obtient en traitant par une quantité théorique de brome un soluté acétique de pseudo-acétylpyrrol. Au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux, qu'on dessèche dans le vide, en présence de la chaux; on les dissout dans l'alcool, on verse le soluté dans l'eau, on filtre et on épuise par l'éther le liquide filtré; on évapore et on fait cristalliser le résidu, à plusieurs reprises, dans l'eau bouillante. Le pseudo-acétylpyrrol, qui est plus soluble, reste dans les eaux mères.

Le dérivé monobromé cristallise en aiguilles qui fondent à 107-108°.

Le *dérivé dibromé*,

$$C^{12}H^5Br^2AzO^2,$$

en atomes

$$C^4HBr^2(C^2H^3O).AzH,$$

qui se forme en petite quantité dans la réaction précédente, s'obtient aisément

en employant une quantité double de brome; on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Il est en petites aiguilles incolores, fusibles à 143-144°.

Le *pseudo-acétylpyrrol tribromé* se prépare en dissolvant 2 grammes de pseudo-acétylpyrrol dans 250 centimètres cubes d'eau, et en faisant agir sur cette dissolution de la vapeur de brome. La masse cristalline qui prend naissance est filtrée et purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Corps fusible à 179°, à peine soluble dans l'eau, que le brome en excès transforme dans le dérivé suivant (Ciamician et Silber).

Le *pseudo-acétylpyrrol pentabromé*,

$$C^{12}H^2Br^5AzO^2,$$

en atomes

$$C^4Br^3(C^2HBr^2O).AzH,$$

se produit en présence d'un excès de brome et en chauffant légèrement au bain-marie. Le produit cristallin, qui se dépose par le refroidissement, est purifié par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique. Il fond vers 200°.

Ciamician et Dennstedt n'ont pas obtenu le dérivé hexabromé.

Lorsqu'on soumet à l'ébullition, en solution méthyl-alcoolique, le pseudo-acétylpyrrol avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de sodium, on obtient un produit fusible à 145-146°, ayant pour formule $C^{12}H^8Az^2O^2$, auquel Ciamician et Dennstedt donnent pour formule rationnelle

$$C^6H^8Az^2O = CH^3.\underset{\underset{AzOH.}{\|}}{C}.C^4H^3 : AzH$$

Il prend d'ailleurs naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^7AzO^2 + AzH^3O^2 = H^2O^2 + AzH(C^{12}H^7AzO^2).$$

Chauffée avec le pyrrylméthylacétone et l'acétate de sodium, la phénylhydrazine engendre un produit de condensation ayant pour formule $C^{24}H^{13}Az^3$, en atomes

$$AzH.C^4H^3.C \begin{cases} CH^3 \\ (Az^2H).C^6H^5. \end{cases}$$

C'est une poudre cristalline, blanche, fusible à 146-147°, qui se colore lentement à l'air en vert.

Les réactions de la phénylhydrazine et de l'hydroxylamine démontrent que le pseudo-acétylpyrrol est un véritable acétone (Ciamician et Dennstedt).

Chauffé en vase clos avec de l'anhydride acétique, vers 240-250°, le pseudo-acétylpyrrol engendre une substance qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles fusibles à 161-162° et qui renferme $(C^4H^2O^2)^2(C^8H^5Az)$, en atomes

$$C^4H^2(C^2H^3O)^2.AzH.$$

Traité par l'azotate d'argent, ce composé fournit un dérivé argentique ayant pour formule $(C^4H^2O^2)^2(C^8H^4AgAz)$.

L'anhydride benzoïque, chauffé à 200-240° avec du pyrrol et du benzoate de sodium, fournit un mélange de deux corps : un liquide, doué d'une odeur d'aldéhyde benzoïque; des aiguilles fusibles à 77-78°, ayant pour composition

$$C^{14}H^4O^2(C^8H^5Az).$$

Ce dérivé benzoylé donne, comme le précédent, un composé argentique (Ciamician et Dennstedt).

Pyrrylène-diméthylacétone.

Formules { Équiv. . . $2C^4H^2O^2(C^8H^5Az)$.
Atom. . . $C^8H^9AzO^2 = CO.CH^3.C^4H^2(AzH).CO.CH^3$.

Syn. : *Dipseudoacétyl-pyrrol.*

On chauffe pendant six heures, à 240-260°, 5 parties de pyrrol avec 50 parties d'anhydride acétique; on traite par l'eau et on sature l'acide acétique par le carbonate de sodium. L'eau bouillante enlève l'acétone, qui cristallise en aiguilles par le refroidissement (Ciamician). Il cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 161-162°; il se dissout à chaud dans la potasse caustique et donne par le refroidissement un sel potassique, qui se dépose en aiguilles.

Le *sel d'argent*,

$$C^{16}H^8AgAzO^4,$$

se prépare en ajoutant une quantité calculée de nitrate d'argent à une dissolution légèrement ammoniacale de l'acétone. Il est insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'ammoniaque.

Additionné d'un excès d'acide nitrique fumant, il donne un dérivé nitré, fusible à 149°, ayant pour formule $C^{16}H^8(AzO^4)AzO^4$, en atomes

$$CO.CH^3.C^4H(AzO^2)(AzH).COCH^3.$$

α-mononitropyrrolméthylacétone.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6(AzO^4)AzO^2$.
Atom. . . $C^6H^6(AzO^2)AzO = C^4H^2(AzO^2)(C^2H^3O)AzH$.

On introduit peu à peu 5 grammes de pyrrolméthylacétone dans de l'acide nitrique fumant, refroidi à — 18°. On épuise par l'éther la liqueur brune, fortement étendue d'eau glacée; puis on ajoute une dissolution de carbonate de sodium, qui s'empare d'une partie des produits formés dans la réaction, car l'acide nitrique agit aussi comme oxydant.

La solution éthérée, lavée à l'eau, est évaporée et le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool, en présence du noir animal.

Ce dérivé mononitré fond à 197°; il est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, surtout à chaud. Par le refroidissement, il se précipite sous forme de fines aiguilles jaunes; mais il est incolore lorsqu'on décolore par l'acide chromique sa dissolution étendue et bouillante d'acide acétique.

Il ne possède pas de propriétés acides; les alcalis le dissolvent à chaud et l'abandonnent inaltéré par le refroidissement. Toutefois on obtient un *dérivé argentique*,

$$C^{12}H^5Ag(AzO^4)AzO^2,$$

lorsqu'on additionne de nitrate d'argent et de quelques gouttes d'ammoniaque une dissolution dans la potasse caustique.

L'eau de brome le transforme en maléine-imide-dibromé, bouillant à 225°.

Lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant et qu'on ajoute peu à peu de la limaille d'étain, il y a réduction :

$$C^{12}H^6(AzO^4)AzO^2 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{12}H^6(AzH^2)AzO^2.$$

Après deux heures d'ébullition, on évapore au tiers, on ajoute de l'eau et on précipite par l'hydrogène sulfuré; on filtre, on décolore par le noir et on additionne de chlorure de platine la dissolution concentrée. Au bout de quelques heures, il se dépose un chloroplatinate, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Ce sel a pour formule $C^{12}H^6(AzH^2)AzO^2.HCl.PtCl^2$, en atomes

$$[COCH^3.C^4H^2(AzH^2)AzH.HCl]^2Pt^2Cl^4.$$

La base libre n'a pas été isolée à l'état de pureté (Silber et Ciamician).

Dinitropyrrol.

Formules { Équiv. . . $C^8H^3(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^4H^2AzH(AzO^2)^2$.

On épuise par l'éther la dissolution alcaline qui provient de la nitration du pyrrolméthylacétone, après l'avoir acidifiée par l'acide sulfurique; on évapore, on exprime le résidu et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Le produit cristallisé, ainsi obtenu, renferme quatre corps différents, qu'on isole par des cristallisations fractionnées dans la benzine. Le corps le moins soluble est le *pyrrol dinitré*.

Il cristallise en prismes jaunes, fusibles à 152°, doués de propriétés acides.

Le *sel barytique*,

$$C^8H^2Ba(AzO^4)^2Az,$$

qu'on prépare directement par saturation avec le carbonate de baryum, cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau.

Ciamician et Silber pensent que ce corps dinitré prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{6}(AzO^{4})AzO^{2} + AzO^{6}H = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{8}H^{3}(AzO^{4})^{2}Az.$$

Dinitropyrrol-méthylacétone.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{5}(AzO^{4})^{2}AzO^{2}$.
Atom. . . $CH^{5}CO.C^{4}H(AzO^{2})^{2}(AzH)$.

Lorsqu'on évapore la liqueur benzinique mère, au sein de laquelle s'est formé le corps précédent, il se dépose deux sortes de cristaux, les uns anhydres, les autres hydratés; on obtient toujours ces derniers par précipitation dans l'eau bouillante, sous forme d'aiguilles brunes, fusibles à 106-107°, renfermant une molécule d'eau de cristallisation.

Le dinitropyrrol-méthylacétone perd aisément son eau de cristallisation et fond alors à 114°. Il est soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, surtout à chaud ; il se dissout dans la potasse caustique et laisse à l'évaporation un sel potassique, sous forme d'aiguilles.

β-mononitropyrrol-méthylacétone.

Ce produit, qui est plus soluble que les précédents dans la benzine, est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, puis soumis à la sublimation.

Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 156°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il diffère de son isomère α, non seulement par son point de fusion, mais aussi par ses propriétés acides, qui sont nettement prononcées (C. et S.).

TÉTROL-URÉTHANE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}AzO^{4} = C^{8}H^{2}(C^{6}H^{7}AzO^{4})$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}AzO^{2} = C^{4}H^{4}.Az.CO^{2}.C^{2}H^{5}$.

On fait réagir le chlorocarbonate d'éthyle, en solution éthérée, sur le pyrrol potassé. La réaction, qui commence à froid, est achevée au bain-marie. Il se dépose du chlorure de potassium, un peu de rouge de pyrrol, et il se forme un liquide huileux, qu'on purifie par des lavages à l'eau ; on le sèche sur du chlorure de calcium et on le distille.

Il bout à 180°, sous la pression de 0m,77. C'est un liquide incolore, réfringent, doué d'une odeur agréable. Il tombe au fond de l'eau, dans laquelle il est à peine soluble. Les alcalis bouillants le scindent en carbonate, alcool et pyrrol.

TÉTROL-URÉE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^6Az^2O^2 = C^2H^5(C^8H^5Az)AzO^2$.
Atom. . . $C^5H^6Az^2O = C^4H^4.Az.CO.AzH^2$.

On chauffe à 110°, pendant quatre heures, le tétroluréthane avec de l'ammoniaque; on évapore ensuite au bain-marie :

$$C^{14}H^9AzO^4 + AzH^3 = C^4H^6O^2 + C^{10}H^6Az^2O^2.$$

Elle est sous forme de cristaux incolores, fusibles à 167-168°, très solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante; elle est volatile et peut être sublimée.

PYRROLINE.

Formules { Équiv. . . C^8H^7Az.
Atom. . . $C^4H^7Az = C^4H^6.AzH$.

Syn. : *Dihydropyrrol.*

La pyrroline résulte de la fixation de deux équivalents d'hydrogène sur le pyrrol :

$$C^8H^5Az + H^2 = C^8H^7Az.$$

On chauffe doucement, au réfrigérant ascendant, 20 grammes de pyrrol, 400 grammes d'acide acétique (D. = 1,06) et 20 grammes de poudre de zinc; après huit heures de chauffe, on ajoute encore 20 grammes de zinc; puis, au bout de huit heures, encore 10 grammes.

Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on distille dans le vide, au bain-marie, le produit ainsi obtenu; il passe du pyrrol inaltéré, qu'on peut séparer en saturant par la potasse et en épuisant par l'éther. Le résidu de la distillation est dissous dans l'eau, on sépare le zinc et on ajoute de l'acide chlorhydrique, ce qui détermine la formation d'un précipité blanchâtre, que la chaleur résinifie et qu'on rejette. Le liquide filtré, débarrassé du zinc par l'acide sulfhydrique, est évaporé à sec, en présence de l'acide chlorhydrique; le résidu de l'opération, rendu alcalin par la potasse, est distillé dans un courant de vapeur d'eau. On reprend le produit distillé par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on distille le résidu avec la potasse concentrée; les premières portions qui passent sont séchées sur la potasse fondue et distillées une dernière fois (Ciamician et Dennstedt).

La pyrroline est un liquide fortement alcalin, incolore, très soluble dans l'eau, doué d'une odeur ammoniacale. Elle bout à 90-91°, sous la pression normale.

Elle attire l'acide carbonique de l'air pour former un carbonate déliquescent.

Traitée par le chloroforme et la potasse, elle donne la réaction des carbylamines.

Le *chlorhydrate*,

$$C^8H^7Az.HCl,$$

se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée de la base. Il fond à 173-174°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^7Az.HCl.PtCl^2,$$

est en cristaux orangés, tricliniques, assez solubles dans l'eau bouillante.

L'*iodure de diméthylpyrrolylammonium*,

$$C^2H^2(C^8H^7Az).C^2H^3I,$$

se prépare en faisant réagir l'iodure de méthyle sur une solution méthylique de pyrroline.

Il cristallise en belles lamelles nacrées, très solubles dans l'eau, à peine dans l'alcool froid, fondant vers 280°, mais en se décomposant. La potasse ne le décompose pas : elle le précipite sans altération de sa dissolution aqueuse. Le chlorure d'argent le convertit en chlorure correspondant, tandis que l'oxyde d'argent fournit un liquide fortement alcalin, qui se décompose à la distillation, en donnant une huile à odeur de carbylamine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en aiguilles orangées, qui retiennent de l'eau de cristallisation.

Les eaux mères de l'iodure de diméthylpyrrolylammonium renferment de l'*iodhydrate de pyrroline*, $C^8H^7Az.HI$, qui se dépose à l'évaporation en prismes ou en aiguilles. La réaction de l'iodure de méthyle est donc la suivante :

$$2C^8H^7Az + 2C^2H^3I = C^8H^7Az.HI + C^2H^2(C^8H^7Az).C^2H^3I.$$

Nitrosopyrroline.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^8H^6(AzO^2)Az.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^4H^6.Az(AzO).\end{array}\right.$$

A une dissolution de pyrroline dans l'acide sulfurique faible, on ajoute une quantité calculée de nitrite de potassium ; on fait bouillir, tant qu'il se dégage de l'acide azoteux et on épuise par l'éther. On obtient à l'évaporation un liquide huileux, jaunâtre, qui se prend, après distillation dans le vide, en aiguilles

incolores, fusibles à 37-38°, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, possédant une odeur aromatique. Traité par l'acide sulfurique et le phénol, ce corps donne la réaction caractéristique des nitrosamises (C. et D.).

D'après l'action de l'acide nitreux et celle de l'iodure d'éthyle, on peut admettre que la pyrroline est une base secondaire ayant pour formule rationnelle

$$C^8H^7Az = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ C^8H^6. \end{matrix} \right.$$

Méthylpyrroline.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^2H^2(C^8H^7Az). \\ \text{Atom.} \ldots & C^4H^6Az.CH^3. \end{matrix} \right.$$

On obtient ce dérivé en réduisant directement le premier homologue du pyrrol, le méthylpyrrol; le rendement en base réduite est même plus élevé qu'avec le pyrrol.

La méthylpyrroline est un liquide incolore, alcalin, doué d'une odeur d'amine grasse, bouillant à 79-80°, soluble en toutes proportions dans l'eau.

C'est une base tertiaire, que l'iodure de méthyle transforme en iodure de diméthyl pyrrolyl ammonium, identique au corps obtenu en partant de la pyrroline et de l'éther méthyliodhydrique.

Le *chlorhydrate de méthylpyrroline* se présente sous forme d'une masse cristalline, déliquescente.

Le *chloroplatinate* cristallise en longues aiguilles orangées.

Hydropyrroline.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^8H^9Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^4H^9Az = \begin{matrix} CH^2.CH^2 \\ CH^2.CH^2 \end{matrix} \Big> AzH. \end{matrix} \right.$$

Chauffée à 240-250° avec du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique, la pyrroline se transforme en hydropyrroline.

C'est une base liquide, douée d'une odeur ammoniacale, rappelant celle de la pyridine; elle bout à 82-83°. L'iodure de méthyle la transforme successivement en base tertiaire et en iodure d'ammonium quaternaire.

La *méthylhydropyrroline* bout à 81-83°.

L'*iodure d'ammonium quaternaire* est dédoublé par la potasse caustique en iodure de potassium, eau et *diméthylpyrrolidine*,

$$(C^2H^2)^2.C^8H^9Az,$$

corps liquide, bouillant à 89-92°, se combinant à l'iodure de méthyle pour former un ammonium quaternaire. Ce dernier, distillé avec de la potasse caustique, perd son azote à l'état de triméthylamine et se transforme en *pyrrolène*, C^8H^6.

Ce carbure d'hydrogène donne avec le brome un tétrabromure, $C^8H^6Br^4$, qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores, fusibles à 117-118°. Il est probablement identique avec le crotonylène, qui dérive de l'érythrite (Ciamician et Magnaghi).

ROUGE DE PYRROL.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{14}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{12}H^{14}Az^2O$.

Il se forme lorsqu'on chauffe le pyrrol avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique (Anderson). Hesse a constaté sa présence dans les produits de putréfaction de la levure de bière.

C'est une poudre rouge clair, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'eau, l'éther et les acides étendus, donnant du pyrrol à la distillation sèche.

Le pyrrol est susceptible de fournir d'autres matières colorées, qui ont été étudiées par Meyer et Städler.

Lorsqu'on ajoute du pyrrol ou de l'acide sulfurique étendu dans une dissolution acétique de phénanthrène-quinon, il se sépare un précipité brun, qui se dissout en violet rouge dans le chloroforme.

Le quinon ordinaire, en solution aqueuse, additionné de pyrrol, fournit une matière colorante violette, peu stable, soluble dans l'eau. En ajoutant de l'acide sulfurique étendu, il se fait un précipité vert, insoluble dans l'éther; en même temps, il y a formation d'hydroquinon.

Dans la réaction du pyrrol sur l'isatine, il se forme également une matière incolore, indépendamment d'une matière colorante bleue, examinée d'abord par Meyer, puis par Ciamician et Silber.

II

BASES $C^{10}H^7Az$.

1°

HOMOPYRROLS.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^7Az$
Atom. . . $C^5H^7Az = CH^3C^4H^3.AzH$.

Dans la portion d'huile d'os, lavée à l'eau acidulée, qui passe entre 150 et

200°, on trouve du phénol, de l'acide caproïque normal, du diméthyl-pyrrol et deux isomères α et β, répondant à la formule $C^{10}H^7Az$. On distille de nouveau de manière à recueillir le produit qui passe entre 140 et 180°, puis on soumet cette fraction à l'action du potassium, d'après le procédé de purification appliqué au pyrrol lui-même. En faisant passer dans le mélange un courant d'acide carbonique, on obtient des acides homocarbopyrroliques, dont on effectue la séparation au moyen des sels de plomb, le sel α étant seul soluble dans l'eau. Ces acides sont ensuite décomposés par la chaux à une haute température.

L'*α-homopyrrol*, dérivé de l'acide α-homocarbopyrrolique, bout à 147-148°, sous la pression de 0m,750.

Le β-*homopyrrol*, retiré de l'acide β-homocarbopyrrolique, bout à 142-143°, sous la pression de 0m,743 (Ciamician).

Ces deux isomères s'altèrent à l'air; ils se résinifient sous l'action des acides, mais moins facilement que le pyrrol. Ils se combinent avec le potassium pour former des dérivés potassés, $C^{10}H^6KAz$, qui absorbent l'acide carbonique vers 200°, et que le chloroforme transforme en chloropicolines $C^{12}H^6ClAz$. A l'oxydation, ils dégagent de l'acide carbonique de l'eau, de l'ammoniaque et de l'acide acétique. Fondus avec la potasse caustique, ils donnent les acides α et β-carbopyrroliques.

On remarquera qu'ils sont isomères avec le méthylpyrrol de Bell Chichester, bouillant à 112-113°.

Acétyl-homopyrrol.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2O^2(C^{10}H^7Az)$.
Atom. . . $C^5H^6.Az(C^2H^3O)$.

Dérivé obtenu par l'action prolongée de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur l'homopyrrol retiré de l'huile d'os.

Liquide épais, distillable, se prenant dans un mélange réfrigérant en une masse fusible à 4-6° (Ciamician et Weidel).

2°

FURFURYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^7AzO^2$.
Atom. . . $C^5H^7AzO = C^4H^3O.C^2H^2.AzH^2$.

(Voyez : Aldéhydes, t. VII, 2e fasc., p. 777.)

III

BASES $C^{14}H^{11}Az$.

1°

DIMÉTHYLPYRROL.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{9}Az = (C^{2}H^{2})^{2}(C^{8}H^{5}Az)$.
Atom. . . $C^{6}H^{9}Az$.

On chauffe en vase clos, vers 150-160°, l'éther diméthylpyrroldicarbonique avec la potasse alcoolique; on filtre, on neutralise par l'acide sulfurique étendu, on sépare le sulfate de potassium et on évapore l'alcool. On purifie le résidu de l'évaporation dans un courant de vapeur d'eau :

$$2C^{4}H^{4}[(C^{2}H^{2})^{2}(C^{12}H^{5}AzO^{8})] + 2H^{2}O^{2} = 2C^{4}H^{6}O^{2} + 2C^{2}O^{4} + (C^{2}H^{2})^{2}(C^{8}H^{5}Az).$$

Le diméthylpyrrol est doué d'une odeur piquante, qui rappelle celle du chloroforme; il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Comme le pyrrol, il donne avec le chlorure mercurique un précipité caséeux. Il bout au voisinage de 160° (Knorr).

Un diméthylpyrrol, isomérique ou identique avec le précédent, a été retiré de l'huile d'os, par Ciamician et Weidel, dans la portion la moins volatile qui accompagne l'homopyrrol et qui passe au voisinage de 165°.

Suivant Knorr, le diméthylpyrroldicarbonate d'éthyle, préparé en mélangeant des dissolutions alcooliques d'ammoniaque et de diacéto-succinate d'éthyle, conduit à un diméthylpyrrol identique avec celui de Weidel et Ciamician, retiré du goudron animal.

Cet éther, saponifié par la potasse, donne de l'acide diméthylpyrrol dicarbonique; $C^{16}H^{9}AzO^{8}$, et l'acide diméthylpyrrol-éthylcarbonique; ce dernier, par fusion, perd de l'acide carbonique et se transforme en diméthylpyrrolmonocarbonate d'éthyle, qu'une ébullition avec l'ammoniaque aqueuse change en acide diméthylpyrrolmonocarbonique. Or, les acides transforment celui-ci en diméthylpyrrol, et il en est de même lorsqu'on chauffe l'acide dicarboné au-dessus de son point de fusion :

$$C^{16}H^{9}AzO^{8} = 2C^{2}O^{4} + C^{12}H^{9}Az ;$$

ou même l'acide monocarboné, à 210-215° :

$$C^{14}H^{9}AzO^{4} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{9}Az.$$

Dans les deux cas, on obtient un liquide qui bout à 165°, sous la pression de 740 millimètres.

Knorr attribue à ce corps le schéma atomique suivant :

```
CH³  AzH  CH³
  \  /  \  /
   C      C
   ||     ||
   HC  -  CH
```

C'est un liquide à odeur piquante, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Comme ses homologues inférieurs, il peut former une combinaison chloromercurique et fournir un dérivé acétylé, $C^4H^2O^2(C^{12}H^9Az)$, qui ne se solidifie pas encore à — 20° ; mais le rendement est faible, car ce composé se résinifie facilement.

Ce diméthylpyrrol est attaqué lentement par les acides et finit par se transformer en un corps brun rouge, d'aspect résineux. Les auteurs admettent que la substitution porte sur l'hydrogène du noyau et lui donnent pour formule rationnelle

$$C^6H^9Az = C^4H^2(CH^3)^2.AzH.$$

Au-dessus de 165°, l'huile d'os abandonne encore des produits, qui constituent probablement des pyrrols homologues.

En résumé, le goudron d'os renferme en abondance : les nitriles butyrique, valérianique, caproïque, isocaproïque, caprique, palmitique, stéarique ; du pyrrol, de l'homopyrrol, du diméthyl-pyrrol ; les carbures $C^{18}H^4$, $C^{20}H^{16}$, $C^{22}H^{18}$, et du triméthylpyrrol.

On y trouve encore, mais en moins grande quantité : la pyridine, la quinoléine, le phénol, le propionitrile, le valéramide, le toluène, l'éthylbenzine, la naphtaline (Weidel et Ciamician).

2°

MÉTHYLHYDROPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^9Az$.
Atom. . . $C^6H^9Az = C^5H^5AzH(CH^3)$.

Elle a été préparée par Hofmann en mélangeant parties égales de potasse pulvérisée avec l'iodure de méthylpyridylammonium ; on ajoute de l'eau pour obtenir un liquide sirupeux, qu'on distille dans une petite cornue :

$$C^{10}H^5Az.C^2H^3I + KHO^2 = IK + O^2 + C^{10}H^9Az.$$

Cette base est sous forme d'une huile à odeur piquante ; elle est très altérable, car elle attire rapidement l'oxygène de l'air. Elle bout à 129°.

Traitée par l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme en une

masse gélatineuse, brune, soluble dans beaucoup d'eau. Chauffée à 180° avec le même acide, elle dégage une quantité notable de méthylamine.

Elle se combine au brome, à l'iode, au soufre, au sulfure de carbone et aux mercaptans (Hofmann).

IV

BASES $C^{14}H^{11}Az$.

1°

TRIMÉTHYLPYRROL.

Formules { Atom. . . $C^{14}H^{11}Az$.
Équiv. . . $C^7H^{11}Az = H^3C.CC.CH^3$ (HC : C.CH³ ; AzH).

$$C^7H^{11}Az = \begin{array}{c} HC : C.CH^3 \\ | \quad\quad | \\ H^3C.CC.CH^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ AzH \end{array}$$

Ce nouvel homologue du pyrrol se trouve dans la fraction de l'huile animale de Dippel, bouillant de 170 à 200°.

Cette portion est traitée par la potasse caustique, puis on recueille ce qui passe de 180 à 205°, et on le soumet à l'action du potassium dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Il se sépare, au fond du ballon, une huile lourde, fortement colorée, qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse. On la pulvérise, on la lave à l'éther absolu ; en la traitant alors par l'eau, il se sépare à la surface une couche huileuse, colorée, qu'on dessèche sur la potasse et qu'on distille dans la vapeur d'eau. Les portions qui passent à 180-182°, 188-190°, 190-195° ont toutes la même composition et répondent à la formule $C^{14}H^{11}Az$, ce qui semble indiquer un mélange de corps isomériques.

Ce mélange se présente sous la forme d'un liquide huileux, incolore, qui brunit rapidement à l'air et à la lumière. Il possède une odeur forte, qui rappelle celle du pyrrol. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans les acides, solutions qui sont précipitées par une addition d'eau ou par les alcalis.

Avec le chlorure mercurique, il y a formation d'un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique. Une solution chlorhydrique réduit le chlorure de platine, avec formation d'un précipité noir. Avec le potassium, l'attaque se fait lentement, avec production d'une combinaison vitreuse.

Chauffé, pendant 2 heures, avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce mélange de triméthylpyrrols fournit un soluté jaune clair ; en le saturant par la potasse, la solution évaporée fournit à la distillation avec de l'eau une huile incolore, à réaction alcaline. Dissoute dans l'acide chlorhydrique, cette nouvelle base donne avec le chlorure platinique un sel cristallisé, ayant pour formule $(C^{14}H^{11}Az.HCl)^2Pt^2Cl^4$.

Il semble donc que, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, le triméthylpyrrol se transforme en un isomère, probablement la *dihydrotoluidine* (Ciamician et Dennstedt).

2°

ÉTHYLHYDROPYRIDINE.

Formules { Equiv. . . $C^{14}H^{11}Az = C^4H^4(C^{10}H^7Az)$.
Atom. . . $C^7H^{11}Az = C^5H^5.AzH(C^2H^5)$.

En chauffant avec la potasse caustique l'iodure d'éthylpyridylammonium, Hofmann a obtenu une base bouillant à 148°, l'éthylhydropyridine.

Elle est douée d'une odeur piquante; elle possède, d'ailleurs, les mêmes propriétés que la méthylhydropyridine.

3°

ISOAMYLHYDROPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{17}Az = C^{10}H^{10}(C^{10}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{17}Az = C^5H^5.AzH(C^5H^{11})$.

On l'obtient en chauffant avec de la potasse l'iodure d'amylpyridylammonium.

C'est une base peu stable, attirant l'oxygène de l'air: elle est très soluble dans l'acide chlorhydrique. Elle bout à 202°. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle dégage de l'isoamylamine

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{17}Az.ClH.PtCl^2,$$

est une poudre amorphe, jaunâtre.

En faisant réagir l'amalgame de sodium sur les solutions aqueuses des iodures de méthyl, éthyl et amylpyridylammonium, Hofmann a obtenu des combinaisons qui présentent des propriétés réductrices énergiques; mais ces bases sont si instables qu'elles n'ont pu être analysées.

Acides pyrrolcarboniques.

Le premier de ces acides a été obtenu en 1860 par Schwanert, en prenant pour point de départ l'amide qu'on retire de la distillation sèche du mucate d'ammonium (bipyromucamide de Malaguti). Ce composé, sous l'influence des alcalis, se dédouble en ammoniaque et en acide carbopyrolique,

$$C^{10}H^6Az^2O^2 + BaHO^2 = AzH^3 + C^{10}H^4BaAzO^4.$$

La propriété caractéristique, c'est de se dédoubler par la chaleur en pyrrol et en acide carbonique (Schwanert) :

$$C^{10}H^5AzO^4 = C^2O^4 + C^8H^5Az.$$

Il se comporte donc comme beaucoup d'autres acides azotés : la leucine, l'acide anthranilique, etc.

On a vu que la portion de l'huile animale de Dippel qui bout entre 140° et 150° renferme deux homopyrrols isomériques ; que Ciamician a transformé ces deux corps en combinaisons potassiques, lesquelles, fondues avec la potasse caustique, fournissent deux acides carbopyrroliques. Voici comment s'effectue cette séparation : le produit de la fusion, dissous par l'acide sulfurique dilué, est épuisé par l'éther ; celui-ci étant évaporé, le résidu est repris par l'eau, décoloré par le noir animal et traité par l'acétate de plomb ; il se forme un précipité qu'on délaye dans l'eau et qu'on décompose ensuite par l'hydrogène sulfuré : l'éther extrait du soluté l'acide β-pyrrolcarbonique.

En traitant exactement de la même manière le liquide au sein duquel s'est formé le précipité plombique, on obtient l'acide α-pyrrolcarbonique, qui est le composé de Schwanert.

ACIDE α-PYRROLCARBONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^5AzO^4 = C^2O^4(C^8H^5Az)$.
Atom. . . $C^5H^5AzO^2 = CO^2H.C^4H^3.AzH$.

Il a été préparé par Bell et Lapper en attaquant le pyrocolle par la potasse bouillante.

Ciamician et Silber l'ont obtenu synthétiquement en portant du pyrrol. A cet effet, on chauffe pendant 24 heures, au bain-marie, 5 parties de pyrrol, 15 parties de tétrachlorure de carbone, 25 parties de potasse caustique, dissoute dans la moindre quantité d'eau possible, et 200 parties d'alcool. On évapore, on reprend par l'eau, on filtre et on épuise par l'éther ; le résidu de l'évaporation est repris par l'eau bouillante ; après filtration, on laisse reposer pendant quelque temps et on filtre de nouveau. On obtient ainsi un liquide jaune, qu'on additionne d'acétate de plomb : le précipité plombique est filtré, lavé, décomposé par l'hydrogène sulfuré ; on épuise par l'éther, on évapore et on termine la purification par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu. On obtient par ce procédé de l'acide α-carbopyrrolique parfaitement pur, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^8H^5Az + C^2Cl^4 + 5\,KHO^2 = 4\,KCl + 3\,H^2O^2 + C^{10}H^4KAzO^4.$$

En remplaçant le tétrachlorure par le chloroforme, on n'obtient pas l'aldéhyde correspondant.

On prépare encore l'acide α-carbopyrrolique en faisant réagir le gaz carbonique sur le pyrrol-potassium en fusion, réaction qui rapproche le pyrrol des phénols.

Le meilleur mode de préparation de l'acide carbopyrrolique est le suivant : on distille du mucate d'ammonium, par portions de 20 grammes, dans de petites cornues, à une température de 300°. On obtient ainsi 5 % de carbopyrrolamide, qu'on saponifie par la baryte caustique ; on transforme l'acide en sel de potassium ou de sodium, qu'on décompose par la quantité théorique d'acide sulfurique étendu ; on épuise par l'éther la liqueur acide et on évapore la dissolution éthérée, ce qui fournit l'acide à l'état de pureté (C. et R.).

On peut encore chauffer pendant 7 à 8 heures, vers 140°, 2 parties de pyrrol avec 8 parties de carbonate d'ammonium et 10 parties d'eau. On reprend par l'eau, on chauffe au bain-marie pour chasser le pyrrol et l'excès de sel ammoniacal ; on concentre, on ajoute à froid de l'acide sulfurique étendu, et on épuise immédiatement par l'éther ; on évapore celui-ci et on purifie le résidu de l'évaporation par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu.

On obtient ainsi, en acide α-carbopyrrolique, 30 à 40 % du pyrrol employé (C. et S.).

Si, dans cette préparation, on chauffe les tubes au-dessous de 140°, on obtient une petite quantité d'un acide qui précipite par l'acétate de plomb, constituant vraisemblablement l'acide β-carbopyrrolique.

Il cristallise dans le système clinorhombique, en prismes qui peuvent acquérir d'assez grandes dimensions. Il fond à 191°,5, mais en se décomposant partiellement ; au-dessous de cette température, il se volatilise et se sublime en larges cristaux pennés. Au-dessus de 200°, il se dédouble en pyrrol et en acide carbonique. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dernier véhicule qui l'abandonne sous forme de petits prismes, tandis que l'eau le laisse déposer en courtes colonnes, devenant d'un gris métallique par la dessiccation ; il est peu soluble dans l'éther. Les acides minéraux le transforment en rouge de pyrrol.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^{10}H^4(AzH^4)AzO^4,$$

se présente sous forme de croûtes cristallines, formées de prismes effilés.

Le *sel de baryum*,

$$C^{10}H^4BaAzO^4,$$

est en lamelles soyeuses.

Le *sel de plomb*,

$$C^{10}H^4PbAzO^4,$$

est très soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium* cristallise en écailles blanches, assez solubles dans l'eau.

Le *sel argentique* se précipite sous forme d'une poudre blanche, lorsqu'on additionne de nitrate d'argent une dissolution du sel de baryum. Il résiste à l'action de l'eau bouillante.

L'*éther méthylique,*

$$C^2H^2(C^{10}H^5AzO^4),$$

se prépare au moyen de ce sel d'argent et l'iodure de méthyle. Il est en longues aiguilles, fusibles à 75°, douées d'une odeur aromatique.

L'*éther éthylique* fond à 39° et bout sans décomposition à 230-232°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne, fort peu soluble dans l'eau (C. et S.).

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de brome dans une dissolution aqueuse et bouillante d'éther méthylcarbopyrrolique, le contenu du ballon se transforme en un magma cristallin. Ce composé, lavé à l'eau et purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, représente un dérivé tribromé, ayant pour formule

$$C^2H^2(C^{10}H^2Br^3AzO^4).$$

Il cristallise en longues aiguilles, insolubles dans l'eau, fusibles à 209-210°. Saponifié par la potasse caustique, il donne l'*acide tribromé*,

$$C^{10}H^2Br^3AzO^4,$$

qui cristallise en longues aiguilles, groupées concentriquement, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther, se décomposant, sans entrer en fusion, entre 140 et 150°.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition 500 grammes de ligroïne et 10 grammes de sel d'argent avec du chlorure d'acétyle, on obtient, après filtration, un produit que l'eau bouillante dédouble en acide acétique et en acide α-carbopyrrolique. Après cristallisation dans la ligroïne, ce dérivé acétylé fond à 75°; chauffé au-dessus de cette température, il fournit de l'acide acétique et du pyrocolle (C. et S.).

L'*amide* correspondant,

$$C^{10}H^6Az^2O^2,$$

en atomes

$$C^5H^6AzO = AzH^2.CO.C^4H^3.AzH,$$

se forme dans plusieurs circonstances:

1° Dans la distillation sèche du mucate d'ammonium (Malaguti);

2° Lorsqu'on attaque à 100° le pyrocolle par l'ammoniaque alcoolique (Weidel et Ciamician).

Il cristallise en belles lamelles brillantes, fusibles à 176°,5. Sa saveur est sucrée. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par une ébullition prolongée avec l'eau de baryte, il se dédouble en ammoniaque et en acide carbopyrrolique,

Le *diméthylcarbopyrrolamide*,

$$(C^2H^2)^2(C^{10}H^6Az^2O^2),$$

en atomes

$$C^7H^{10}Az^2O = AzH(CH^3).CO.C^4H^3.Az(CH^3),$$

prend naissance dans la distillation sèche du mucate de méthylamine (Bell).

Écailles brillantes ou prismes massifs, fusibles à 90°, volatils dans la vapeur d'eau, solubles dans l'eau, décomposables à 120°, par la potasse alcoolique, en méthylamine et *acide méthylcarbopyrrolique*, $C^2H^2(C^{10}H^5AzO^4)$. Cet acide fond à 135° et donne avec le brome un produit d'addition, qui cristallise en prismes fusibles à 204-205°.

Le *diéthylcarbopyrrolamide*,

$$(C^4H^4)^2(C^{10}H^6Az^2O^2),$$

en atomes,

$$C^9H^{14}Az^2O = Az^4(C^2H^5).CO.C^4H^3.Az(C^2H^5),$$

prend naissance, en même temps que l'éthylpyrrol et le triéthylcarbopyrrolamide, dans la distillation sèche du mucate d'éthylamine.

Il cristallise dans l'eau en prismes fusibles à 43-44°, bouillant à 269-270°, inaltérables à l'air et volatils sans décomposition. Ce dérivé diéthylique du carbopyrrolamide de Schwanert est faiblement attaqué par une ébullition prolongée avec les solutions alcalines concentrées. Les acides concentrés le dissolvent sans altération. Avec l'eau de brome, il fournit deux composés : l'un, doué de propriétés acides, peu soluble dans l'eau; l'autre insoluble, fusible à 101-102°, paraissant être un simple produit d'addition.

Chauffé à 125-130°, en tubes scellés, avec la potasse alcoolique, il dégage de l'éthylamine et il reste un sel potassique de l'*acide éthylcarbopyrrolique*,

$$C^4H^4(C^{10}H^5AzO^4),$$

en atomes

$$C^7H^9AzO^2 = CO^2H.C^4H^3.Az(C^2H^5).$$

Précipité par l'acide chlorhydrique de la solution aqueuse de son sel potassique, il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 78°, distillant facilement avec la vapeur d'eau. Sa solution aqueuse, qui résiste assez bien à l'action de la chaleur, colore en rouge le chlorure ferrique; les acides étendus la décomposent rapidement en acide carbonique et en éthylpyrrol. L'acide sec se décompose au-dessus de 100° ; ses sels alcalins et alcalino-terreux sont assez solubles.

L'*acide éthyldicarbopyrrolique*,

$$C^{16}H^9AzO^8,$$

en atomes

$$C^8H^9AzO^4 = (CO^2H)^2.C^4H^2.Az(C^2H^5),$$

se prépare en chauffant le triéthyldicarbopyrrolamide, vers 130°, avec une dissolution alcoolique de potasse caustique : il se dégage de l'éthylamine et il se dépose des aiguilles cristallines du sel potassique correspondant ; l'acide précipite la solution de ce sel sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

C'est un acide bibasique, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles, se décomposant sans fondre, vers 250°, en éthylpyrrol et acide carbonique :

$$C^{16}H^{9}AzO^{8} = 2C^{2}O^{4} + C^{4}H^{4}(C^{8}H^{5}Az).$$

Il est également décomposé à froid par les acides concentrés, à chaud et par une ébullition prolongée avec les acides étendus.

Son sel argentique est complètement insoluble dans l'eau.

En distillant le mucate d'amylamine, Bell a obtenu des corps analogues aux précédents : l'*amylpyrrol* et le *diamylcarbopyrrolamide*, dernier corps à peine soluble dans l'eau, cristallisant dans l'alcool étendu en prismes fusibles à 77°. L'acide correspondant n'a pas été préparé.

En résumé, les mucates d'amines donnent à la distillation sèche une série de produits qui sont homologues avec ceux qu'on prépare dans les mêmes conditions avec le mucate d'ammonium. Chose curieuse, les mucates des amines primaires peuvent seuls engendrer des dérivés pyrroliques ; et ce fait, rapproché des propriétés de ces dérivés, démontre que le pyrrol doit être considéré comme une base imidée, et non comme une base amidée, ainsi que l'avait proposé Limpricht. D'ailleurs les recherches de R. Schiff sur l'acétylpyrrol conduisent aux mêmes conclusions (Bell Chichester).

Acide pseudo-acétyl-α-carbopyrrolique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{7}AzO^{6}$.
{ Atom. . . $C^{7}H^{7}AzO^{3} = C^{4}H^{2}AzH(C^{2}H^{3}O).CO^{2}H$.

On chauffe à 250-260°, pendant 6 heures, l'α-carbopyrrolate de méthyle avec un excès d'anhydride acétique. On traite par le carbonate de sodium, on filtre et on épuise par l'éther ; on concentre le dissolvant et on purifie le résidu par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de longues aiguilles, fusibles à 113°, constituant le *pseudo-acétyl-α-carbopyrrolate de méthyle*, $C^{2}H^{2}(C^{14}H^{7}AzO^{6})$. On saponifie cet éther à l'ébullition avec un excès de potasse caustique.

L'acide pseudo-acétyl-α-carbopyrrolique, isomérique avec le dérivé acétylé de l'acide α-carbopyrrolique, purifié par cristallisation dans le toluène bouillant, cristallise en lamelles fusibles à 186°.

Le *sel de calcium*,

$$C^{14}H^{6}CaAzO^{6} + Aq,$$

cristallise dans l'eau en prismes incolores, bien déterminés.

Le *sel de plomb* est en aiguilles brillantes.

Le *sel d'argent* est peu soluble dans l'eau.

PYROCOLLE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^6Az^2O^4 = C^{10}HAz(C^{10}H^5AzO^4)$.
Atom. . . $C^{10}H^6Az^2O^2 = C^4H^3.Az \langle {CO \atop CO} \rangle Az.C^4H^3$.

Syn. : — *Anhydride α-pyrrolcarbonique.*

Ce composé remarquable, qu'on rencontre parmi les produits de la distillation sèche de la gélatine, résulte de l'union de 2 molécules d'acide α-pyrrolcarbonique, moins deux molécules d'eau :

$$2C^{10}H^5AzO^4 = 2H^2O^2 + C^{20}H^6Az^2O^4.$$

Pour le préparer, on chauffe graduellement dans une cornue de fer de la gélatine, par portions de 200 grammes : la cornue étant en communication avec un grand flacon de Wolf, on porte lentement la température jusqu'au rouge sombre. Il se dégage d'abord de l'ammoniaque, puis un liquide aqueux, et, en dernier lieu, un liquide huileux. Pendant la distillation de celui-ci, on observe des gaz combustibles, des vapeurs de carbonate et de cyanure d'ammonium. Dans le col de la cornue se condense une masse brune, formée de pyrocolle ; on la lave à l'alcool, qui dissout de préférence la matière brune. Les cristaux bruts, sublimés dans un courant de gaz carbonique, sont purifiés par cristallisation, d'abord dans le chloroforme, ensuite dans l'acide acétique.

Ce dernier dissolvant, par une évaporation lente sous la cloche sulfurique, abandonne le pyrocolle sous forme de grands cristaux clinorhombiques :

$$[a : b : c = 3,3602 : 1 : 0,9485.\ \beta = 103°52'].$$

Le pyrrocolle a été obtenu synthétiquement par Ciamician et Silber en faisant bouillir 10 grammes d'acide carbopyrrolique avec de l'anhydrique acétique ; en chauffant ensuite graduellement dans le vide à 160-190°, il se manifeste, à un moment donné, une vive ébullition et le contenu du ballon se prend en masse ; on cesse alors de chauffer et on purifie le produit cristallin par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique :

$$2C^4H^2O^2(C^{10}H^5AzO^4) = 2C^4H^4O^4 + C^{20}H^6Az^2O^4.$$

On obtient ainsi 30 0/0 de pyrocolle brut, qu'on purifie par des sublimations répétées dans un courant d'acide carbonique et par des cristallisations dans l'acide acétique.

Ce pyrocolle de synthèse est identique avec celui qui résulte de la distillation sèche de la gélatine.

Le pyrocolle est insoluble dans l'eau, fort peu à froid dans l'alcool, le chloroforme, le xylène, l'acide acétique cristallisable.

Chauffé graduellement, il se sublime, sans entrer en fusion; toutefois, chauffé dans un tube fermé, il fond à 269°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,4 (théorie : 6,2). L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer.

C'est un corps indifférent, qui n'est attaqué ni par les iodures alcooliques, ni par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique.

La potasse alcoolique l'hydrate et le transforme en acide α-carbopyrrolique,

$$C^{20}H^6Az^2O^4 + 2H^2O^2 = 2C^{10}H^5Az^2O^4.$$

Chauffé avec l'ammoniaque alcoolique, il engendre du carbopyrolamide.

L'eau de brome fournit du mono et de la dibromopyrocolle, lorsqu'on opère avec une quantité calculée de brome et une solution acétique de pyrocolle (Ciamician et Silber).

Lorsqu'on chauffe du brome et du pyrocolle pendant quelques heures, vers 100°, il se fait un *dérivé tétrabromé*, $C^{20}H^2Br^4Az^2O^4$, insoluble dans l'alcool, l'éther, le toluène, le chloroforme, fort peu soluble même à l'ébullition dans l'acide acétique cristallisable. Chauffé avec de l'hydrate de potassium, il donne de l'*acide dibromocarbopyrrolique*, $C^{10}H^3Br^2AzO^4$.

Perchloropyrocolle.

Formules { Équiv. . . $C^{20}Cl^6Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{10}Cl^6Az^2O^2$.

Il se forme, en même temps que la combinaison $C^{20}Cl^{10}Az^2O^2$, lorsqu'on chauffe à 220°, pendant 6 heures, 1 partie de pyrocolle avec 12 parties de perchlorure de phosphore. L'éther enlève le dérivé $C^{20}Cl^{10}Az^2O^2$, et ce qui reste est bouilli dans de l'eau aiguisée d'acide acétique.

C'est une masse jaunâtre, fusible au-dessus de 320°, en se décomposant; elle est fort peu soluble dans l'éther et dans l'acide acétique bouillant. Chauffée à 250° avec le perchlorure de phosphore, elle fournit un dérivé qui répond à la formule $C^{10}Cl^7AzO^2$.

La combinaison $C^{20}H^{10}Cl^2O^2$ s'obtient en évaporant l'éther qui a servi à séparer le perchloropyrocolle; on lave le résidu à l'alcool froid et on le dissout dans l'acide acétique. Après deux ou trois purifications dans l'éther et dans l'acide acétique, on obtient finalement des prismes à 5 pans, brillants, fondant à 195-197°, sublimables, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et l'acide acétique.

Acide α-trichlorocarbopyrrolique.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^2Cl^3AzO^4 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^5H^2Cl^3AzO^2 + H^2O$.

Il a été préparé par Ciamician et Danesi en attaquant à l'ébullition le perchloropyrocolle par une lessive de potasse :

$$C^{20}Cl^{6}Az^{2}O^{4} + 2KHO^{4} = 2C^{10}HKCl^{3}AzO^{4}.$$

On sursature la solution refroidie par l'acide, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Il cristallise en longues aiguilles soyeuses, qui perdent leur molécule d'eau de cristallisation dans le vide et se décomposent vers 150°. Il est assez soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Sa solution aqueuse est colorée en rouge, plus ou moins foncé, suivant la concentration, par le perchlorure de fer.

Le *sel barytique*, qui cristallise avec un équivalent d'eau, est peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool.

Bromopyrococolle.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{5}BrAz^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{10}H^{5}BrAz^{2}O^{2}$.

Il prend naissance, à côté du dérivé dibromé, lorsqu'on chauffe pendant 2 heures, à 120°, 1 partie de pyrocolle, 2 parties de brome et quantité suffisante d'acide acétique pour dissoudre l'anhydride. On précipite la solution par l'eau, on reprend le précipité par l'acide acétique et on le met de nouveau en liberté par une affusion d'eau. On le sèche et on le sublime avec précaution : le dérivé monobromé se volatilise en premier lieu.

Masse brillante, nacrée, qui cristallise dans l'éther en prismes fusibles à 190-192°, très solubles dans l'éther et dans l'acide acétique.

Le *dibromopyrocolle*,

$$C^{20}H^{4}Br^{2}Az^{2}O^{4},$$

est en lamelles jaunes fusibles à 288-289°, insolubles dans l'éther (Danesi et Ciamician) [1].

Dinitropyrolle.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{4}(AzO^{4})^{2}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{10}H^{4}(AzO^{2})^{2}Az^{2}O^{2}$.

On chauffe au bain-marie du pyrocolle dans de l'acide azotique fumant, on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'acide acétique glacial.

1. Ciamician et Danesi, *Gazzetta chimica italiana*, t. XI, 321; t. XII, 29.

Petits cristaux jaunes, qui se décomposent avant de fondre, peu solubles dans l'alcool et l'éther, davantage dans l'acide acétique bouillant et dans les lessives alcalines.

Par une ébullition prolongée avec la potasse, il y a formation d'*acide α-nitrocarbopyrrolique*.

Acide α-nitrocarbopyrrolique.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^4(AzO^4)AzO^4 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^5H^4(AzO^2)AzO^2 + H^2O$.

On fait bouillir une solution de dinitropyrocolle dans la potasse, jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par les acides ; on acidifie par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther.

Cet acide nitré cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses, perdant leur eau de cristallisation dans le vide, sous la cloche sulfurique.

Il fond en un liquide jaune, à 144-146°. Il est assez soluble dans l'eau; sa solution aqueuse précipite en jaune, par le perchlorure de fer.

Ses sels, qui sont ordinairement jaunes, détonent sous l'influence de la chaleur.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^{10}H^3(AzH^4)(AzO^4)AzO^4,$$

cristallise en gros prismes, qui sont solubles dans l'eau.

ACIDE β-PYRROLCARBONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^5AzO^4$.
Atom. . . . $C^5H^5AzO^2$.

Il a été préparé par Ciamician en chauffant le pyrrol-potassé dans un courant de gaz carbonique, à une température comprise entre 200 et 230°. On acidule le produit de la réaction par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther. On purifie l'acide en passant par son sel plombique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré ; on l'enlève ensuite par l'éther et on le fait cristalliser dans ce véhicule.

Il se forme encore lorsqu'on fond avec la potasse l'homopyrrol-potassé, mais il est accompagné de son isomère α.

Il cristallise en aiguilles fines, qui fondent dans un tube fermé vers 161-162°, mais en se décomposant partiellement. C'est un corps peu stable, qui s'altère lentement à l'air; à l'ébullition, sa solution aqueuse donne de l'acide carbonique et du pyrrol.

Le *sel de baryum*,

$$C^{10}H^4BrAzO^4,$$

se présente sous forme d'aiguilles brillantes.

Le *sel de plomb* est insoluble dans l'eau.

L'*acide* correspondant n'est pas connu.

ACIDES HOMOPYRROL-CARBONIQUES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^7AzO^4$.
Atom. . . $C^6H^7AzO^2 = CH^3.C^4H^3.Az.CO^2H$.

Ces acides prennent naissance lorsqu'on chauffe, entre 180 et 200°, dans un courant de gaz carbonique, le mélange des deux homopyrrol-potassés. On effectue aisément la séparation au moyen des sels de plomb.

L'*acide* α, dont le sel de plomb est soluble, fond à 169°,5.

L'*acide* β, qui fond à 142°,4, fournit un sel de plomb insoluble. Il est peu stable, car il se décompose en partie lorsqu'on fait bouillir sa dissolution aqueuse. Distillés avec de la chaux, ils reproduisent leurs générateurs respectifs, celui qui correspond à l'acide α bouillant à 147-148°, et celui qui dérive de l'acide β distillant à 142-143° (Ciamician).

Carbonyl-pyrrol.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^8Az^2O^2$.
Atom. . . $C^9H^8Az^2O = CO \begin{matrix} \diagup Az.C^4H^4 \\ \diagdown Az.C^4H^4. \end{matrix}$

Lorsqu'on chauffe au bain-marie une dissolution éthérée d'oxychlorure de carbone avec du pyrrol potassé, il se manifeste une vive réaction ; on refroidit d'abord, on chauffe ensuite au bain-marie pendant quelques heures. On filtre, on lave à l'éther, on distille ce dernier et on traite le résidu par la vapeur d'eau. Il passe d'abord un liquide huileux, mélange de pyrrol et d'oxychlorure, puis un corps qui se solidifie dans le récipient en une masse radiée et qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne. Ce corps, qui est le carbonyl-pyrrol ou *ditétrol-urée*, se forme d'après l'équation suivante :

$$C^2O^2Cl^2 + 2C^8H^4KAz = 2KCl + C^{18}H^8Az^2O^2.$$

Il est en cristaux volumineux, monocliniques, fusibles à 62-63°, bouillant sans décomposition à 238°.

Chauffé penant quelques heures à 250°, en vase clos, il laisse, après distil-

lation dans la vapeur d'eau, un résidu qu'on épuise d'abord par l'eau bouillante, ensuite par l'éther; ce dernier, à l'évaporation, fournit un corps cristallin, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu et dans la benzine. Il se dépose alors des aiguilles incolores, fusibles à 160°, constituant le *dipyrrylacétone* ou *pyrrone*,

$$C^{18}H^8Az^2O^2,$$

en atomes

$$C^9H^8Az^2O = CO \left\langle \begin{array}{l} C^4H^3.AzH \\ C^4H^3.AzH. \end{array} \right.$$

Ce composé, qui se forme d'ailleurs dans l'action de l'oxychlorure sur le pyrrol potassé, et qu'on retrouve dans les parties non volatiles avec la vapeur d'eau, est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il fournit un *dérivé argentique* jaune, insoluble dans l'eau, ayant pour formule $C^{18}H^6Ag^2Az^2O^2$.

Enfin, les eaux mères, provenant du lavage du carbonyl-pyrrol, renferment une substance plus soluble dans la benzine et la ligroïne, cristallisant dans ce dernier dissolvant en lamelles soyeuses, fusibles à 62-63° : c'est le *pyrroylpyrrol*, isomérique avec les deux précédents, et auquel Ciamician et Magnaghi donnent pour formule rationnelle :

$$C^9H^8Az^2O = C^4H^4Az.CO.C^4H^3.AzH.$$

Les trois isomères se distinguent nettement entre eux par la potasse caustique : le dipyrrylacétone n'est pas attaqué par la potasse; le carbonyl-pyrrol se scinde en pyrrol et acide carbonique ; le pyrroylpyrrol, en pyrrol et en acide α-carbopyrrolique.

Indépendamment des dérivés pyrroliques qui précèdent, on a décrit récemment d'autres dérivés plus complexes, notamment les suivants :

Méthylphénylpyrrocarbonate d'éthyle.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^{24}H^{11}AzO^4)$.

Atom. . . $C^{14}H^{15}AzO^2 = \begin{array}{c} C^2H^5.CO^2.C - CH \\ \quad\ \| \qquad\quad \| \\ CH^3.C \qquad C.C^6H^5. \\ \diagdown \ \diagup \\ AzH \end{array}$

Obtenu en faisant digérer pendant 24 heures l'éther méthylbenzoylacéto-acétique avec de l'ammoniaque en excès; on filtre, on reprend par la benzine et on ajoute de l'éther de pétrole.

Il se sépare de fines aiguilles, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool; on obtient alors des lamelles brillantes, incolores, fusibles à 120°.

L'*acide méthylphénylpyrrolcarbonique*,

$$C^{24}H^{11}AzO^4,$$

se prépare en saponifiant l'éther précédent par la potasse alcoolique.

Purifié par cristallisation dans l'acide acétique, il est en aiguilles aplaties, jaunâtres, pouvant acquérir plusieurs centimètres de longueur. Il commence à se décomposer vers 175° et fond vers 190°.

Soumis à la distillation, il se charbonne, sans donner naissance au méthylphénylpyrrol correspondant :

Le *diméthylphénylpyrrolcarbonate d'éthyle*,

$$C^4H^4[C^2H^2(C^{24}H^{11}AzO^4)],$$

en atomes

```
C²H⁵.CO².C - CH
          ||   ||
     CH³.C    C
          \  /
         Az.CH³
```

s'obtient en faisant réagir à froid la méthylamine sur l'éther méthylbenzoylacéto-acétique. On lave à l'éther le produit de la réaction et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Lamelles incolores, commençant à se ramollir vers 90° et fondant à 112°.

Méthylphényl-allylpyrrol.

Formules:

Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az = C^2H^2.C^{12}H^4.C^6H^4(C^8H^5Az)$.

Atom. . . $C^{14}H^{15}Az =$

```
          H.C - CH
            ||   ||
     CH³.C      C.C⁶H⁵.
            \  /
           Az.C³H⁵
```

Lorsqu'on chauffe pendant une heure, en vase clos, l'allylamine avec l'éther acéto-acétique, on obtient un éther incristallisable qui, saponifié par la potasse alcoolique, fournit l'*acide méthylphénylallylpyrrolcarbonique*, $C^{30}H^{15}AzO^4$. Ce corps, après purification dans la benzine, fond à 158°. Soumis à la distillation sèche, il perd une molécule d'acide carbonique et se convertit en méthylphénylallylpyrrol.

Ce dernier composé cristallise en lamelles volumineuses, fusibles à 52°, bouillant à 277-278°. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique et l'éther de pétrole.

Méthyldiphénylpyrrol.

Formules
- Équiv. . . $C^{34}H^{15}Az = C^{2}H^{2}.C^{12}H^{4}.C^{12}H^{4}(C^{8}H^{5}Az)$.
- Atom. . . $C^{17}H^{15}Az =$

$$\begin{array}{ccccc} & H.C & - & CH & \\ & \| & & \| & \\ CH^{3}. & C & & C.C^{6}H^{5}. & \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & Az.C^{6}H^{5} & & \end{array}$$

On porte à l'ébullition 1,5 parties d'aniline et 1 partie d'éther méthylbenzoylacéto-acétique, en solution acétique. On obtient ainsi un éther, le méthyldiphénylcarbopyrrolate d'éthyle, en atomes

$$\begin{array}{ccccc} C^{2}H^{5}.CO^{2}. & C & - & CH & \\ & \| & & \| & \\ CH^{2}. & C & & C.C^{6}H^{5} & \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & Az.C^{6}H^{5} & & \end{array}$$

qui cristallise en petits prismes fusibles à 100°. Par saponification avec la potasse alcoolique, il fournit l'acide correspondant, qui cristallise en petites aiguilles, fusibles à 220°.

A la distillation sèche, cet acide perd une molécule d'acide carbonique et engendre le méthyldiphénylpyrrol, qu'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles volumineuses, incolores, fusibles

Acide méthylphényl-o-tolylpyrrolcarbonique.

Obtenu en remplaçant, dans la réaction précédente, l'aniline par l'o-toluidine. L'éther formé en premier lieu est incristallisable; à la saponification, il fournit un acide qui cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 199°, et qui donne à la distillation le *méthylphényl-p-tolylpyrrol*, $C^{36}H^{17}Az$, en atomes

$$\begin{array}{ccccc} & H.C & - & CH & \\ & \| & & \| & \\ CH^{3}. & C & & C.C^{6}H^{5} & \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & Az.C^{7}H^{7} & & \end{array}$$

La méthylphényl-o-tolylpyrrol cristallise en lamelles qui fondent à 44° et qui entrent en ébullition à 325-328°.

L'*acide méthylphényl-p-tolylpyrrol-carbonique* se prépare, comme le précédent, au moyen de la p-toluidine.

Il cristallise en lamelles qui rappellent celles de l'acide benzoïque. Il fond à 227°. Son éther éthylique fond à 115°.

Le *méthylphényl-p-tolylpyrrol*, qui en dérive, est sous forme de lamelles fusibles à 91°, bouillant au-dessus de 350°.

Méthylphényl-α-naphtylpyrrol.

Formules
- Équiv. . . $C^{42}H^{17}Az = C^2H^2 . C^{12}H^4 . C^{20}H^6(C^8H^5Az)$.
- Atom. . . $C^{21}H^{17}Az = CH^3.C \quad C.C^6H^5$ (H.C — CH ; Az.$C^{10}H^7$) .

Lorsqu'on chauffe à 130° de l'α-naphtylamine avec de l'éther méthylbenzoyl-acéto-acétique, on obtient un éther incristallisable qui donne, par saponification avec la potasse alcoolique, l'acide méthylphényl-α-naphtylpyrrol-carbonique. Cet acide, qui cristallise en aiguilles fusibles à 244°, perd à la distillation sèche tout son oxygène à l'état d'acide carbonique, d'où résulte un corps qui cristallise en lamelles fusibles à 74°, bouillant au-dessus du point d'ébullition du mercure.

Méthylphényl-β-naphtylpyrrol.

Ce composé, isomère avec le précédent, se prépare en chauffant à l'ébullition 1 partie de β-naphtylamine avec 2 parties d'éther méthylbenzoylacéto-acétique. Par le refroidissement, il se sépare des lamelles qui fondent à 115° et qui représentent l'éther éthylique de l'*acide méthylphényl-β-naphtylpyrrolcarbonique* ; ce dernier, qu'on isole par saponification, cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, qui fondent à 249°.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, l'acide perd une molécule d'acide carbonique et engendre le *méthylphényl-β-naphtylpyrrol*, $C^{42}H^{17}Az$, corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 52° (Lederer et Paal).

CHAPITRE XI

BASES PYRIDIQUES

($C^{2n}H^{2n-5}Az$)

GÉNÉRALITÉS

Historique.

Les premières bases pyridiques ont été découvertes, vers 1850, par Anderson, dans les produits de la distillation sèche des matières animales.

Déjà, avant cette époque, Unverdorben avait fait des recherches sur l'huile animale de Dippel, dans laquelle il avait signalé la présence de quatre bases artificielles : l'*odorine*, l'*animine*, l'*olanine*, l'*ammoline*[1]; mais l'existence de ces bases ne parut pas suffisamment démontrée. Reprenant cette étude sur l'huile pyrogénée recueillie en Angleterre dans la distillation des os, pour la préparation du noir d'ivoire, Anderson parvint à isoler trois bases nouvelles, auxquelles il donna les noms de *pyridine, picoline* et *lutidine* ; il reconnut, le premier, que ces deux dernières étaient isomériques avec l'aniline et la toluidine, et il termine son mémoire en exprimant l'espoir que l'on rencontrera, dans l'huile de Dippel, d'autres bases analogues, appartenant à l'une ou à l'autre série, bases qu'il propose de nommer *isohomologues*. Enfin, la découverte récente des ammoniaques composées lui permet de constater dans l'huile de Dippel la présence de la méthylamine et de la propylamine.

Greville Williams retrouve les bases d'Anderson, avec la *collidine* et la *parvoline*, dans les huiles de schiste et les goudrons de houille. En 1862, Thénius ajouta à la liste trois composés nouveaux, la *corindine*, la *rubidine* et la *viridine*. Mais les indications de ce dernier chimiste, qui avait opéré sur le goudron, ne s'accordaient pas exactement avec celles d'Anderson et Williams, comme on peut le voir par le tableau ci-contre :

1. Unverdorben, *Annales de Poggendorff*, t. XI.

COMPOSÉS	FORMULES	ANDERSON			THÉNIUS	
		Ébullition	D. de vapeur	Dens. à zéro	Ébullition	Dens. à 22°
Pyridine	$C^{10}H^5$ Az	116°,7	2,916	0,9858	115°	0,924
Picoline.	$C^{12}H^7$ Az	135	3,290	0,9613	134	0,933
Lutidine	$C^{14}H^9$ Az	154,5	3,839	0,9467	154	0,945
Collidine	$C^{16}H^{11}$ Az	180	»	0,9439	170	0,953
Parvoline	$C^{18}H^{13}$ Az	»	»	»	188	0,966
Corindine	$C^{20}H^{15}$ Az	»	»	»	211	0,974
Rubidine	$C^{22}H^{17}$ Az	»	»	»	230	1,017
Viridine.	$C^{24}H^{17}$ Az	»	»	»	251	1,024

Ainsi, tandis qu'Anderson annonce que la densité des bases pyridiques diminue graduellement avec leur poids moléculaire, Thénius trouve que cette densité augmente à mesure que l'on s'élève dans la série; à la vérité, le premier a opéré sur l'huile d'os, et le second sur le goudron de houille; mais Thénius, qui a distillé des milliers de kilogrammes de goudron, a pu se procurer des produits plus purs. Toutefois, en opérant sur le goudron d'os, Richard a pu confirmer l'observation d'Anderson.

Les bases pyridiques ont été retrouvées par G. Greville dans la quinoléine brute provenant de la distillation sèche de la cinchonine; par Church et Owen, dans les liquides de la distillation de la tourbe d'Islande; par Œchsner de Coninck, dans les produits de la distillation de la brucine. Leur étude dans l'huile animale de Dippel a été reprise en 1879 par Richard, puis par Herzig et Weidel. Ces nouvelles recherches ont amené la découverte de nombreux isomères, qui avaient échappé à Anderson et à Greville Williams. Antérieurement à cette époque, Lebon en France, Eulemburg et Vohl en Allemagne, ont constaté la présence de bases pyridiques dans la fumée de tabac; ayant soumis à la distillation sèche la nicotine, Cahours et Étard, en 1880, ont isolé dans cette opération de petites quantités de pyridine, de picoline, de lutidine et de collidine. Enfin, on a signalé ces bases dans l'ammoniaque du commerce, l'alcool amylique et le méthylène bruts.

Dans ces dernières années, des recherches importantes ont été faites sur la série pyridique par plusieurs chimistes, notamment par Weidel et Ciamician, Hantzsch, Ost, Skraup et Vortmann, Ladenburg, Devar et Körner, Œschsner de Coninck, etc.

Formation des bases pyridiques.

Lebon, Eulemburg et Vohl, Cahours et Étard ont démontré que la plupart des bases pyridiques sont des dérivés pyrogénés de la nicotine. Weidel et Ciamician ont observé qu'elles paraissent dériver de la réaction de l'ammoniaque et de la méthylamine des os sur l'acroléine provenant de la glycérine des corps gras.

En étudiant l'action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'acétone et l'éther acétylacétique, Hantzsch a fait voir :

1° Que dans la première réaction, il se forme des produits bouillant entre 150 et 360°, parmi lesquels se trouve une certaine quantité de collidine.

2° Que, dans la seconde, il se produit l'éther d'un *acide hydrocollidine-dicarboné,* lequel perd deux équivalents d'hydrogène sous l'influence des oxydants pour se convertir en éther d'un *acide collidine-dicarboné;* en saponifiant ce dernier, on obtient l'acide correspondant qui, distillé sur la chaux, se dédouble en acide carbonique et en collidine. Traité par le permanganate de potassium, cet acide de synthèse, $C^{20}H^{11}AzO^{8}$, fournit successivement un *acide lutidine-tricarboné,* $C^{20}H^{9}AzO^{6}$; un *acide picoline-tétracarboné,* $C^{20}H^{7}AzO^{8}$, et un *acide pyridine-pentacarboné,* $C^{20}H^{5}AzO^{10}$.

A de hautes températures, les combinaisons des bases pyridiques avec les iodures alcooliques fournissent de nouveaux dérivés pyridiques. C'est ainsi que l'iodéthylate de pyridine, chauffé à 290°, se transforme en iodhydrate d'éthylpyridine, et que le résidu, distillé sur la potasse caustique, fournit non seulement de la pyridine, mais encore une lutidine, qui est la γ-éthylpyridine (Ladenburg).

On obtient des bases pyridiques lorsqu'on chauffe un mélange formé d'un amide de la série grasse, de glycérine et d'un corps déshydratant, comme le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique (Skraup). En appliquant cette méthode, Zanoni a obtenu la β-picoline avec l'acétamide, la glycérine et l'anhydride phosphorique.

Quant à la synthèse des bases pyridiques, elle sera exposée à l'article consacré à chacune d'elles en particulier.

Propriétés.

Les bases pyridiques sont des liquides huileux, incolores, plus ou moins solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, les essences, les acides étendus ou concentrés. Elles sont douées d'une odeur particulière, caractéristique, parfois très pénétrante, comme la pyridine. Elles sont remarquables par leur stabilité, ce qui est en rapport avec leur mode de formation; aussi résistent-elles énergiquement aux agents d'oxydation. Par contre, elles fixent aisément l'hydrogène pour engendrer des *hydrures;* en poussant l'hydrogénation jusqu'au bout, on obtient des carbures forméniques (Hofmann). Quelques-uns de ces hydrures se confondent avec des produits anciennement connus : la pipéridine est un hexahydrure de pyridine; la nicotine paraît être un tétrahydrure dipyridique, l'hydrure de β-collidine possède la composition de la conicine, etc. Hofmann prépare ces bases hydropyridiques en distillant un mélange de potasse, d'eau et d'un iodure d'ammonium pyridique.

Les rapports qui existent entre les bases pyridiques et plusieurs alcaloïdes naturels résultent non seulement de l'étude des hydrures pyridiques, mais encore de celle des produits fournis à l'oxydation. Il est évident que tous les

alcaloïdes qui sont susceptibles d'engendrer des acides pyridine-carbonés doivent dériver de la pyridine, considérée comme l'un de leurs générateurs, au même titre que les alcaloïdes aromatiques dérivent de l'aniline.

La propriété caractéristique des bases pyridiques, c'est de jouer le rôle de bases tertiaires, à la manière de la triméthylamine par exemple. En effet :

1° Elles se combinent avec les iodures métalliques pour former des produits d'addition, qui sont des iodures d'ammoniums quaternaires (Anderson, G. Williams).

2° Elles s'unissent à la chlorhydrine du glycol, exactement comme la triméthylamine (Wurtz).

3° Elles réagissent sur l'acide monochloracétique, à la manière de la triméthylamine, pour engendrer des *bétaïnes pyridiques* (von Gerichten).

Œschsner de Coninck a insisté sur la propriété remarquable que possèdent les chloroplatinates pyridiques d'être décomposés par l'eau bouillante, fait qui avait déjà été signalé par Anderson.

Le *chloroplatinate* d'une base pyridique,

$$C^{2n}H^{2n-5}Az.HCl.PtCl^2,$$

perd au bout d'un temps variable son acide chlorhydrique pour donner le *sel modifié,*

$$C^{2n}H^{2n-5}Az.PtCl^2.$$

Mais si l'ébullition n'est pas trop prolongée, ce sel modifié se combine avec une autre fraction du sel non altéré, pour former un sel double ayant la composition suivante :

$$(C^{2n}H^{2n-5}Az.HCl.PtCl^2 + C^{2n}H^{2n-5}Az.PtCl^2).$$

C'est évidemment ce sel double qui est décomposé par une ébullition prolongée pour laisser finalement le sel modifié. Cette réaction, dite *réaction d'Anderson*, est tout à fait caractéristique de la série pyridique.

Toutes choses étant égales d'ailleurs, on a remarqué que les chloroplatinates des bases pyridiques, dérivées de la brucine et de la cinchonine, sont plus rapidement modifiés que ceux qui proviennent du goudron de houille, et surtout que ceux qu'on retire de l'huile de Dippel, ces derniers étant remarquables par la résistance qu'ils opposent à l'action de l'eau bouillante (Anderson); mais ces caractères différentiels ne sont pas assez tranchés pour permettre d'établir des isoméries parmi toutes ces bases. Voici une autre réaction plus nette, qui permet de différencier les bases de diverses provenances : faire réagir sur chacune d'elles l'iodure de méthyle ou d'éthyle (Œschsner de Coninck).

L'iodure de méthyle s'unit énergiquement aux bases pyridiques; avec l'iodure d'éthyle, la combinaison est plus lente et on arrive aux conclusions suivantes :

1° Les bases pyridiques, dérivées de la cinchonine et de la brucine, s'unissent rapidement à l'iodure d'éthyle;

2° Celles du goudron de houille s'y combinent moins rapidement;

3° Les bases pyridiques de l'huile de Dippel sont celles qui se combinent le plus lentement avec ce réactif.

On observe donc ici une graduation analogue à celle qui caractérise la réaction d'Anderson.

D'une façon générale, lorsqu'on fait réagir une molécule d'iodure d'éthyle sur une molécule de base pyridique, le mélange se trouble, s'échauffe, laisse déposer des gouttelettes huileuses, accompagnées parfois d'un dépôt cristallin; finalement, la masse peut entrer en ébullition, et le mélange se concrète en une masse de cristaux blancs, rayonnés. Quelques-uns des iodéthylates ainsi formés peuvent rester en surfusion pendant longtemps et ne donner des cristaux qu'après plusieurs jours.

Un autre caractère différentiel, malheureusement aussi peu précis que les précédents, repose sur la solubilité des bases dans l'eau : les bases de l'huile de Dippel (sauf la pyridine et les picolines) et celles qui dérivent de la cinchonine ou de la brucine, sont à peine solubles dans l'eau; celles qui tirent leur origine du goudron de houille sont relativement beaucoup plus solubles.

Pour trancher définitivement l'isomérie ou l'identité de toutes ces bases, il faut donc recourir à l'étude attentive de leurs dérivés, notamment à celle de leurs acides carbonés ou à leurs produits de substitution.

Le chlore et le brome réagissent en général directement pour engendrer des produits mono ou disubstitués. Dissoutes ou diluées dans l'eau, les bases forment des produits d'addition, qui ont été considérés comme des bromhydrates de dibromures.

Le sodium exerce généralement une action polymérisante. C'est ainsi qu'il transforme la pyridine en dipyridine ou en dipyridyle. Toutes les fois qu'on attaque une base pyridique par le sodium, il paraît se former une série de bases bouillant à une température plus élevée que la base primitive (Anderson).

Constitution des bases pyridiques.

Les bases pyridiques paraissent être des alcalis artificiels dérivés des aldéhydes. En tout cas, ce sont des composés incomplets pouvant fixer directement de l'hydrogène, ce qui est l'une de leurs caractéristiques.

La constitution de la pyridine résulte de la remarquable synthèse de Ramsay, ce chimiste ayant obtenu de la pyridine en dirigeant dans un tube chauffé au rouge, un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique :

$$2C^4H^2 + C^2AzH = C^4H^2[C^4H^2(C^2AzH)] = C^{10}H^5Az.$$

On peut dire aussi que la pyridine résulte de la substitution de l'acétylène à l'hydrogène, à volumes égaux, dans la méthylamine :

$$C^2H^5Az = C^2H(H^2)(H^2)Az.$$

$$C^2H^5Az + 2C^4H^2 = 2H^2 + C^2H(C^4H^2)(C^4H^2)Az;$$

et la formule suivante explique son caractère de base tertiaire :

$$C^{10}H^5Az = C^2[C^4(C^4H^2)]AzH^5.$$

En fait, la pyridine dérive des aldéhydes méthylique $C^2H^2O^2$, acétylique $C^4H^2O^2$, éthylique $C^4H^4O^2$:

$$C^2H^2O^2 + C^4H^2O^2 + C^4H^4O^2 + AzH^3 = 3H^2O^2 + C^{10}H^5Az.$$

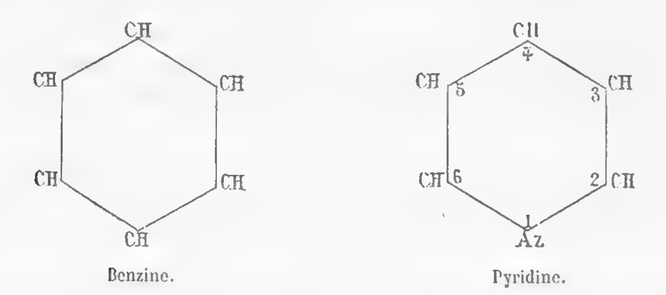
Ces aldéhydes simples peuvent être au préalable combinés deux à deux, comme dans la synthèse des aldéhydes crotonique et cinnamique.

D'après ce qui précède, on se rend compte du caractère incomplet des molécules pyridiques : elles doivent pouvoir fixer 2, 4, 6 équivalents d'hydrogène, comme on l'observe en effet. Théoriquement la saturation aura lieu avec 8 équivalents,

$$C^4H^2[C^4H^2(C^2AzH)] + 4H^2 = C^4H^4[C^4H^4(C^2H^5Az)] = C^{10}H^{13}Az,$$

pour engendrer un corps identique ou isomérique avec l'une des amylamines.

Étant donnés le caractère incomplet de l'acétylène et la propriété que possède ce carbure de se tripler pour constituer la benzine, on conçoit que Devar et Körner aient été amenés, dans la théorie atomique, à considérer la pyridine comme une sorte de benzine dans laquelle le résidu trivalent (CH) est remplacé par un atome d'azote :



Benzine. Pyridine.

Dans cette hypothèse, les homologues de la pyridine sont des dérivés à chaîne latérale, à la manière des homologues de la benzine, et les acides pyridinecarbonés résulteront de l'oxydation de ces chaînes latérales, comme pour les acides aromatiques.

En comparant les schémas ci-dessus, il est aisé d'en déduire les conséquences théoriques suivantes, conséquences qui résultent d'ailleurs également des formules rationnelles citées en premier lieu :

1° Tandis que dans la benzine il existe 6 atomes d'hydrogène substituables et deux systèmes de trois axes semblables, dans la pyridine il n'y a que 5 atomes substituables et un seul axe de symétrie passant par l'azote.

2° Les dérivés pyridiques monosubstitués seront au nombre de trois (1 : 2; 1 : 3; 1 : 4), alors qu'il ne peut exister qu'un seul dérivé benzénique monosubstitué.

3° Les dérivés pyridiques bisubstitués, à radicaux semblables, seront au nombre de 6; au nombre de 10, si ces radicaux sont différents. On sait que dans la série benzénique il n'existe que 3 dérivés bisubstitués, que les radicaux soient semblables ou dissemblables.

4° Les dérivés trisubstitués, à 3 radicaux semblables, seront au nombre de 6; de 16, avec deux radicaux semblables et un troisième différent; de 30, avec des radicaux différents; avec la benzine, ces dérivés sont au nombre de 3, de 6 ou de 10.

5° Les dérivés tétrasubstitués, à radicaux différents, seront au nombre de 60, et les dérivés pentasubstitués au nombre de 120.

6° En tenant compte à la fois des isoméries de position et des isoméries de compensation, on en déduit qu'il peut exister 3 picolines; 9 lutidines, dont 3 éthylpyridines et 6 diméthylpyridines; 22 collidines, savoir : 3 propylpyridines et 3 isopropylpyridines. 6 triméthylpyridines, 10 méthyl-éthylpyridines.

Tous ces isomères sont loin d'être connus dans l'état actuel de la science. On connaît les 3 picolines et leurs acides carbonés; les 6 triméthylpyridines ne sont pas connues, mais on a préparé les 6 acides dicarbopyridiques. L'étude des dérivés de substitution plus avancée est à peine ébauchée.

A ces généralités nous ajouterons un mot sur les propriétés physiologiques des bases pyridiques.

Elles exercent surtout une action paralysante sur le système nerveux central; quant à leur action sur le système périphérique, il est plus ou moins rapide, plus ou moins intense et antagoniste avec celle de la strychnine.

En solution aqueuse au centième, elles tuent les ferments figurés; une solution au $\frac{1}{50}$ d'α-picoline arrête la fermentation amygdalique.

I

PYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^5Az = C^2[C^4(C^4H^2)]AzH^3$
Atom. . . C^5H^5Az.

Formation.

Découverte par Anderson dans l'huile animale de Dippel, la pyridine a été retrouvée dans les huiles pyrogénées de la houille, de la tourbe, des schistes

bitumineux, ainsi que dans la distillation sèche de certains alcaloïdes naturels, comme la nicotine, la brucine, la cinchonine. On a encore signalé sa formation dans les circonstances suivantes :

1° En déshydratant, au moyen de l'anhydride phosphorique, l'azotate d'amyle :

$$C^{10}H^{10}(AzHO^6) = 3H^2O^2 + C^{10}H^5Az.$$

Mais, dans cette réaction, il se fait beaucoup de produits bruns et une base dont l'identité avec la pyridine ne paraît pas absolument démontrée (Chapmann et Smith).

2° En oxydant la nicotine, on obtient un *acide pyridine-carbonique*, $C^{12}H^5AzO^4$, que la chaux dédouble à la distillation en acide carbonique et en pyridine (Laiblin) :

$$C^{12}H^5AzO^4 = C^2O^4 + C^{10}H^5Az.$$

3° En soumettant à l'action de la chaleur les combinaisons ammoniacales de l'acroléine (Baeyer et Ador) ou de l'aldéhyde crotonique.

4° Lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur l'*azodinaphtyl-diamine;* elle est alors accompagnée d'une autre base $C^{20}H^{10}Az^2$, la *naphtène-diamine-γ*, qui possède une formule double de la pyridine (Perkin).

5° Lorsqu'on distille sur la poudre de zinc l'acide coménamique (Lieben et Haitinger); ou le corps sirupeux qui résulte de l'oxydation de la cinchonine, au moyen de l'acide chromique (Weidel et Hazura).

6° Lorsqu'on oxyde, par le brome, le chlorhydrate de pypéridine, ou, plus exactement, l'acétopypéridine (Hofmann); ou mieux, lorsqu'on chauffe à 300° la pypéridine avec un excès d'acide sulfurique concentré (Königs); ou encore, en attaquant une solution aqueuse de cet alcaloïde par l'oxyde d'argent; mais le rendement est toujours faible (Schotten).

7° En faisant réagir sur le pyrrol-potassé le chloroforme ou le bromoforme : on obtient une chloropyridine bouillant à 148° et une bromopyridine qui bout à 169°,5 (Ciamician et Dennstedt).

8° En faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique (Ramsay).

9° En amenant des vapeurs d'éthylallylamine sur de la litharge chauffée à 400-500° (Königs) :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} AzH^3 + 3O^2 = 3H^2O^2 + C^{10}H^5Az.$$

10° Dans l'attaque du succinimide par la poudre de zinc; ou mieux, en faisant passer ce corps avec un courant d'hydrogène, sur de la mousse de platine chauffée (Bell).

11° Enfin, il se forme un peu de pyridine lorsqu'on chauffe en vase clos,

vers 200°, un mélange de pyrrol, de méthylate de sodium et d'iodure de méthylène :

$$C^8H^6Az + C^2H^2I^2 + 2C^2H^3NaO^2 = 2NaI + 2C^2H^4O^2 + C^{10}H^5Az.$$

Pour l'isoler, on distille le contenu des tubes dans la vapeur d'eau, en présence de l'acide chlorhydrique, et le résidu est évaporé au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique, afin d'enlever les dernières traces de pyrrol; on ajoute de la potasse et on distille avec la vapeur d'eau. Le liquide distillé, repris par l'éther, fournit à l'évaporation une petite quantité de pyridine. Suivant Dennstedt et Zimmermann, cette synthèse vient à l'appui de la formule schématique attribuée au pyrrol :

```
CH - CH
‖     ‖
CH   CH
  \  /
  AzH
```

Préparation.

Pour isoler la pyridine du goudron d'os, Richard conseille de suivre la marche suivante : on brasse le goudron, soit 200 kilogrammes, avec de l'acide sulfurique étendu du double de son volume d'eau et on facilite l'opération en faisant barboter dans la masse un courant de vapeur d'eau. Par le refroidissement, le goudron se sépare sous forme d'une masse noire, cassante, qu'il est aisé de séparer de la liqueur acide; cette dernière, préalablement privée du pyrrol qu'elle contient par une simple ébullition, est sursaturée par la soude et soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau; la plus grande partie des bases vient se réunir à la surface du liquide distillé, sous forme d'une couche huileuse, constituant environ 2 kilogrammes de produit brut.

Par une série de distillations fractionnées, exécutées dans un appareil à 8 plateaux, on isole aisément la pyridine, la picoline, la lutidine et la collidine.

Les bases supérieures, qui passent au-dessus de 186°, et qui n'existent du reste dans le mélange qu'en faibles proportions, doivent être séparées sous pression réduite, en raison de leur faible volatilité.

Ainsi préparée, la pyridine contient encore un peu d'aniline et des traces d'alcalis analogues, dont on se débarrasse en mettant à profit la grande résistance que la base pyridique oppose aux agents oxydants, alors que les amines aromatiques sont totalement détruites.

Les bases qui prédominent dans l'huile animale de Dippel sont la pyridine et la lutidine, leur proportion s'élevant à 40 % du mélange des alcalis bruts; la picoline et la collidine y sont toujours en faible proportion.

On prépare en petite quantité la pyridine en mêlant intimement 1 partie du sel calcaire de l'acide pyridine-carbonique avec 8 parties de chaux éteinte et en distillant le tout dans une cornue de verre (Laiblin).

Propriétés.

La pyridine est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur particulière très pénétrante. Elle bout à 116°,7 (Anderson), à 115° (Thénius); sa densité à zéro est égale à 0,9858 (A.), à 0,9802 (Richard). D'après Gladstone et Dale, déterminé à 21°,5, son indice de réfraction a pour valeur :

1,4904	pour la raie	A
1,5030	—	D
1,5387	—	H

Elle est miscible à l'eau en toutes proportions ; cette solution, qui est détruite par les alcalis, bleuit énergiquement le papier de tournesol, précipite à froid les sels de zinc, de fer, de manganèse et d'aluminium ; les sels de nickel ne sont précipités qu'à chaud et le précipité se redissout dans un excès du réactif. Avec le chlorure cuivrique, le précipité se dissout dans un excès de la base, en donnant un liquide bleu clair, qui laisse à l'évaporation un sel double cristallisant en aiguilles de même couleur ; le chlorure de zinc donne également un sel double, peu soluble dans l'eau froide.

Non seulement la pyridine est très stable sous l'influence de la chaleur, mais encore elle résiste énergiquement aux agents oxydants. C'est ainsi qu'elle n'est attaquée ni par l'acide azotique fumant, ni par l'acide chromique. Toutefois, lorsqu'on la fait passer lentement en vapeurs dans un tube de verre chauffé au rouge, il se dégage du cyanogène et on recueille un lique goudronneux, contenant un dipyridyle (Roth).

La pyridine est très sensible à l'action des haloïdes, avec lesquels elle peut fournir des produits de substitution et même des produits d'addition.

Lorsqu'on verse la base en excès dans un flacon de chlore sec, il se dépose une masse cristalline blanche, formée d'un chlorhydrate soluble et d'une poudre insoluble, qui se dissout dans l'alcool, sans doute un chlorhydrate de trichloropyridine.

Avec la vapeur de brome, il se forme surtout du bromhydrate de pyridine ; mais si l'on ajoute du brome dans une solution aqueuse de chlorhydrate, il se fait un produit d'addition, $C^{10}H^5Az.Br^2$, qui se dédouble à une douce chaleur en brome et en pyridine (Hofmann).

Traitée par la teinture d'iode, la pyridine fournit à l'évaporation l'iodhydrate de la base, accompagné d'une petite quantité d'une substance brune (Anderson).

A la manière des bases tertiaires, elle se combine aux iodures alcooliques pour engendrer des iodures d'ammonium ; elle s'unit ainsi directement au bromure d'éthylène.

Les bases pipéridiques présentent d'étroites relations avec les bases pyridiques. C'est ainsi que la pipéridine doit être considérée comme l'hexahydrure de pyridine :

$$C^{10}H^5Az + 3H^2 = C^{10}H^{11}Az.$$

L'hexahydrure d'α-propylpyridine et celui d'isopropylpyridine étant identiques, la cicutine est une α-propylpipéridine,

SELS DE PYRIDINE.

La pyridine est une base forte qui s'unit avec énergie avec les acides pour former des sels qui sont généralement très solubles dans l'eau et dans l'alcool, et qui ne se décomposent pas lorsqu'on évapore leurs dissolutions à la température de l'ébullition.

Elle possède une grande tendance à former des sels doubles, cristallisables, dont le métal n'est pas précipité par un excès de base, mais dont quelques-uns, comme le chloroplatinate, sont modifiés par l'eau bouillante.

Chlorhydrate de pyridine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots & C^{10}H^5Az.HCl.\\ \text{Atom.} \ldots & C^5H^5Az.HCl.\end{cases}$$

Sel très déliquescent, qui se présente sous forme d'une masse radiée, encore plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Il est insoluble dans l'éther. Il sert à préparer les sels suivants :

Le *chloraurate,*

$$C^{10}H^5Az.HCl,Au^2Cl^3,$$

se dépose d'une solution aqueuse en aiguilles jaunes, insolubles dans l'alcool.

Le *chloroplatinate,*

$$C^{10}H^5Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en prismes d'un jaune orange, assez solubles dans l'eau chaude, moins dans l'alcool, fondant à 236°, pour se décomposer à quelques degrés au-dessus de cette température (Königs).

Lorsqu'on fait bouillir pendant un temps suffisamment long sa solution aqueuse, il perd son acide chlorhydrique et il reste un sel platinopyridique,

$$C^{10}H^5Az.PtCl^2,$$

sous forme d'une poudre jaune, insoluble dans l'eau et dans les acides, perdant sa base à chaud sous l'influence des alcalis.

Ce sel modifié a été considéré comme un *chlorure de platinopyridyle-ammonium :*

$$C^{20}H^{10}Pt^2Az^2Cl^4 = Pt^2Cl^2\begin{cases}Az(C^{10}H^5).Cl\\ Az(C^{10}H^5).Cl\end{cases}$$

représentant le chlorure de platinammonium de Gerhardt, dans lequel l'hydrogène est remplacé par un radical triatomique.

Lorsqu'on filtre la solution avant que la transformation soit complète, il se dépose par le refroidissement de belles lamelles, d'un jaune d'or, constituant une combinaison du sel modifié et du sel primitif.

Ce sel modifié peut être transformé en d'autres sels, par double décomposition, au moyen des sels d'argent. Par exemple, avec le sulfate d'argent, on obtient un sel très soluble, sous forme d'une masse gommeuse. Le *chromate* est un précipité d'un beau rouge orangé, etc.

Lorsqu'on fait bouillir le chloroplatinate de pyridine, en solution aqueuse, avec un excès de pyridine, le chlorure de platinopyridylammonium perd la moitié de son chlore pour se changer en *chlorure de platosopyridyle-ammonium*,

$$C^{10}H^5Az.PtCl,$$

en atomes :

$$C^{10}H^{10}PtAz^2Cl^2 = Pt \left\langle \begin{array}{l} Az(C^5H^5)Cl \\ Az(C^5H^5)Cl, \end{array} \right.$$

sel qu'on peut faire dériver du chlorure de platosammonium par la substitution du radical triatomique (C^5H^5) à des quantités équivalentes d'hydrogène.

Le *bromhydrate* et l'*iodhydrate de pyridine* ressemblent au chlorhydrate.

Le premier est en cristaux aciculaires, déliquescents; le second est en cristaux tabulaires, très solubles, mais non déliquescents.

Sulfate de pyridine.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv. . .} & C^{10}H^5Az.S^2H^2O^8. \\ \text{Atom. . .} & C^5H^5Az.SH^2O^4. \end{array} \right.$$

Sulfate acide qui forme une masse cristalline, déliquescente, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Azotate de pyridine.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv. . .} & C^{10}H^5Az.AzO^6H. \\ \text{Atom. . .} & C^5H^5Az.HAzO^3. \end{array} \right.$$

Il se dépose dans l'alcool en longues aiguilles, parfois en prismes épais, qui peuvent être sublimés, lorsqu'on les chauffe avec précaution; chauffé brusquement, ce sel se décompose en partie, tandis qu'une autre portion distille sans altération.

Action du chlorure acétique sur la pyridine.

Le chlorure acétique réagit vivement sur la pyridine. On observe la formation de corps résineux, contenant un produit soluble dans l'éther, fusible vers 100°. Ce composé, qui ne renferme pas d'azote, présente les caractères de l'acide déhydracétique, $C^{16}H^8O^8$ (Dennstedt et Zimmermann).

La pyridine a donc pour effet d'enlever de l'acide chlorhydrique au chlorure acétique :

$$4C^4H^3ClO^2 = 4HCl + C^{16}H^8O^8.$$

Dérivés de la pyridine.

ÉTHYLPYRIDINE.

L'*iodure* de cet ammonium,

$$C^{14}H^{10}AzI = C^{10}H^5Az.C^4H^5I,$$

se forme lentement lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange des deux composants ; la combinaison s'effectue rapidement à 100°.

Il cristallise en tables blanches, argentées, fusibles au-dessous de 100°, et se solidifiant de nouveau assez rapidement par le refroidissement. Il est soluble dans l'éther, plus soluble encore dans l'eau et dans l'alcool.

Traité par l'oxyde d'argent, il fournit un liquide fortement alcalin, très altérable, qui donne avec les acides des sels cristallisables.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{10}AzCl.PtCl^2,$$

est sous forme de grandes tables rhombiques, rouge grenat, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chloraurate* est en fines lamelles, peu solubles dans l'eau froide (Anderson).

γ-Ethylpyridine.

A une haute température, les produits d'addition des bases pyridiques avec les iodures alcooliques sont transformés isomériquement. Ladenburg admet que le radical alcoolique pénètre par substitution dans le noyau pyridique :

$$C^{10}H^5Az.C^4H^5I = C^{10}H^4(C^4H^5)Az.HI.$$

Avec l'iodéthylate de pyridine, la transformation a lieu au voisinage de 290° et s'accompagne d'un dégagement d'hydrure d'éthylène. En distillant le résidu avec de la potasse, il passe d'abord de la pyridine régénérée, puis de l'éthylpyridine-γ, et, en dernier lieu, une fraction qui passe de 165 à 170°.

La γ-éthylpyridine est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, non en excès; elle bout à 152° ; sa densité à zéro est de 0.9553. Son odeur se rapproche de celle de la pyridine.

Le *chloroplatinate*, cristallise en tables orangées à 6 ou 8 pans.

Le *chloraurate* est en tablettes quadrangulaires ou en octaèdres, fusibles à 120°.

Oxydée par le permanganate de potassium, la γ-éthylpyridine est transformée en acide isonicotianique ou γ-monocarbopyridique, fusible à 306°.

Lorsqu'on chauffe l'iodéthylate de pyridine au-dessus de 300°, il se fait de l'éthylbenzine :

$$2(C^4H^5I.C^{10}H^5Az) = AzH^4I + C^{10}H^5AzI + C^2 + C^4H^4(C^{12}H^6).$$

Ladenburg admet que le groupe éthylique, dans la γ-éthylpyridine, occupe la position *para*, par rapport à l'azote.

Réduites par le sodium, en présence de l'alcool, les éthylpyridines fournissent des hexahydrures ou éthylpipéridines.

ISOPROPYLPYRIDINES.

Formules { Équiv. . . $C^6H^6(C^{10}H^5Az.)$.
Atom. . . $C^5H^4(C^3H^7)Az$.

L'*α-isopropylpyridine* bout à 166-168°.

Le *chloroplatinate* cristallise en belles tables rectangulaires, fusibles à 206°.

Le *chloraurate* est bien cristallisé.

Cette base se rapproche, par ses propriétés, de la *conhydrine* d'Hofmann, collidine dérivée de la cicutine.

La *γ-isopropylpyridine* bout à 158°; sa densité à zéro est égale à 0.9408. Elle est peu soluble dans l'eau.

Le *chlorhydrate* est déliquescent.

Le *chloroplatinate* est un sel très soluble.

Le *chloraurate* est en aiguilles orangées, peu solubles, fusibles à 79°.

L'*iodométhylate* est cristallin, déliquescent.

Le *chlorométhylate*, qui se prépare par l'action du chlorure d'argent sur le corps précédent, donne avec le chlorure d'or un sel double, cristallisant en paillettes jaunâtres, fusibles à 128° (Ladenburg et Schrader).

Hydrogénées par le sodium, en présence de l'alcool, ces deux bases fournissent deux hexahydrures $C^{16}H^{17}Az$, qui se rapprochent beaucoup, par leurs propriétés physiologiques, de la cicutine, cette dernière étant l'α-propylpipéridine (Ladenburg).

ALLYLPYRIDINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{16}H^{9}Az = C^{6}H^{4}(C^{10}H^{5}Az). \\ \text{Atom.} \ldots & C^{8}H^{9}Az = C^{5}H^{4}(C^{3}H^{5})Az. \end{cases}$$

En faisant réagir l'α picoline sur la paraldéhyde, vers 250°, Ladenburg a obtenu une allylpyridine, bouillant à 190-195°.

Cette base, dont l'odeur rappelle celle de la conyrine, est très peu soluble dans l'eau. Hydrogénée par le sodium, en présence de l'alcool absolu, elle fixe quatre molécules d'hydrogène :

$$C^{16}H^{9}Az + 4H^{2} = C^{16}H^{17}Az.$$

Ce produit d'addition, qui possède la composition de la cicutine, bout entre 166 et 170°. Elle fournit un dérivé nitrosé, qui possède les mêmes propriétés que celui qui dérive de la cicutine (Ladenburg).

Il est bon de rappeler ici que Ladenburg a préparé des bases qui présentent la composition de la cicutine, en hydrogénant l'α-propyl et l'α-isopropylpyridine :

$$C^{10}H.C^{6}H^{72}Az + 3H^{2} = C^{16}H^{17}Az.$$

Le *chlorhydrate* de l'allylpyridine de Ladenburg,

$$C^{16}H^{12}Az.HCl,$$

fond à 203°. Celui de cicutine fond à 207-210° (L.).

L'*iodocadmiate*,

$$C^{16}H^{17}Az.HI.CdI,$$

fond à 117-118°, comme le sel correspondant de cicutine (L.).

L'allylpyridine, *propylpipéridine-α*, se comporte comme la conicine dans la distillation de son chlorhydrate avec la poudre de zinc, et les effets toxiques des deux bases sont les mêmes sur les animaux. Toutefois, l'allylpyridine est inactive, tandis que la base naturelle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Supposant que la base est inactive par compensation, Ladenburg a introduit un cristal de tartrate droit de conicine dans une solution sursaturée de tartrate d'allylpyridine : il se dépose des cristaux d'un sel dextrogyre, dont la base possède sensiblement le même pouvoir rotatoire ($\alpha_D = +13°,87$) que la coni-

cine naturelle ($\alpha_D = +13^\circ,99$). En outre, le chlorhydrate de la nouvelle base a le même point de fusion que celui de la base naturelle.

D'autre part, l'eau mère du tartrate de conicine droite retient du tartrate de conicine gauche. On isole les bases dissoutes, on les transforme en chlorhydrate et on précipite le soluté de ces derniers par l'iodure double de potassium et de cadmium. Il se fait un précipité oléagineux, qui se concrète bientôt et qu'on fait cristalliser une seconde fois dans l'eau chaude. On régénère ensuite séparément les bases contenues dans les cristaux et dans les eaux mères. Tandis que la base retirée des cristaux ne dévie plus que faiblement à gauche, et qu'elle est par conséquent riche en base dextrogyre, le contraire a lieu pour la base des eaux mères, car cette dernière, en solution alcoolique, accuse une déviation lévogyre, précisément égale à celle que dénote à droite une solution de conicine naturelle de même concentration.

Il résulte de ce qui précède, que l'allylpyridine est une conicine inactive par compensation, dédoublable en conicine gauche, base jusqu'alors inconnue, et en conicine droite, alcaloïde de la grande ciguë.

MÉTHYLÉTHYLPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az = C^2H^2[C^4H^4.C^{10}H^5Az]$.
Atom . . . $C^8H^{11}Az = C^5H^3(CH^3)(C^2H^5)Az$.

Elle a été préparée synthétiquement par Hesekiel en chauffant en vase clos, vers 160°, pendant 15 à 20 heures, 1 partie de paraldéhyde, 3 parties d'acétamide et 2 parties d'anhydride phosphorique.

Elle bout à 175-179°.

Le *sel de platine* cristallise en tables rhombiques, fusibles à 180°, comme la collidine de Durkopf, ce qui semble indiquer l'identité de ces deux corps.

Le *sel d'or*, soluble dans l'eau, se présente sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 72°.

Le *picrate* est en tables rhombiques, fondant sans décomposition à 157° (Hesekiel).

α-PHÉNYLPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^9Az = C^{12}H^4(C^{10}H^5Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^9Az$.

La distillation sèche, dans le vide, d'un mélange de chaux et d'acide α-phénylpyridine-dicarbonique, fournit un liquide huileux, mélangé de cristaux.

Le liquide, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique, constitue l'*α-phénylpyridine*,

$$C^{26}H^9AzO^8 = 2C^2O^4 + C^{22}H^9Az.$$

Les cristaux, insolubles dans l'acide chlorhydrique, représentent l'*α-phénylpyridine-acétone*,

$$C^{26}H^{9}AzO^{8} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{24}H^{7}AzO^{2}.$$

L'α-phénylpyridine est un liquide presque incolore, plus lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 268°5-270°.

Sa solution alcoolique donne par l'acide picrique des aiguilles jaunes, solubles à chaud dans l'alcool, fusibles, 169-172°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{22}H^{9}Az.HCl,$$

est très soluble dans l'eau, non déliquescent.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{9}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est en fines aiguilles orangées, à peine solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, l'alcool et l'éther.

Le mélange chromique transforme à chaud l'α-phénylpyridine en *acide picolique* (Skraup et Cobenzl).

L'*α-phénylpyridine-acétone*,

$$C^{24}H^{7}AzO^{2},$$

est en lamelles d'un jaune de soufre, fusibles à 140-142°, bouillant sans décomposition à 315°, assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *picrate*,

$$C^{24}H^{7}AzO^{2}.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

est un précipité jaune, formé de lamelles fusibles à 195-199°, solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chromate* est en prismes rouges.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{7}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise également en prismes.

β-phénylpyridine.

Elle prend naissance dans la distillation sèche de l'acide β-phénylpyridine-dicarbonique, avec 5 fois son poids de chaux vive. Il passe un liquide huileux,

partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique ; le soluté chlorhydrique est filtré, évaporé, décomposé par la potasse, et le produit est desséché sur la potasse caustique, puis distillé.

C'est un liquide à peine coloré, bouillant à 269-270°, sous la pression de 748,9 millimètres, plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool, l'éther, les acides dilués.

Le *picrate*, qui se prépare avec une solution alcoolique, est en aiguilles jaunes, fusibles à 161-163°,

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{9}Az.HCl.PtCl^{2}+3Aq,$$

est en petites aiguilles orangées, à peine solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu.

Oxydée au moyen du permanganate de potassium, la β-phénylpyridine engendre de l'acide benzoïque et de l'acide nicotianique (S. et C.).

Triphénylpyridine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \quad C^{46}H^{17}Az = (C^{12}H^{4})^{3}(C^{10}H^{5}Az). \\ \text{Atom.} \quad C^{23}H^{17}Az = C^{5}H^{2}(C^{6}H^{5})^{3}Az. \end{cases}$$

On fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans de l'acétophénone à l'ébullition ; on ajoute de temps en temps de l'anhydride phosphorique, un peu plus d'une molécule pour une molécule d'acétophénone, puis on distille rapidement la masse encore chaude. Il passe un produit basique, qui se solidifie et qui donne avec l'acide chlorhydrique un sel dont on isole la base en versant de l'ammoniaque étendue dans la solution chlorhydrique (Riehm et Engler).

Cette base, qui répond à la formule d'une triphénylpyridine, cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 130°. C'est le corps que Engler et Heine avaient préparé de la même manière, mais auquel ils avaient attribué la formule $C^{48}H^{19}Az$ et donné le nom d'*acétophénonine* [1].

La triphénylpyridine, que Richm et Engler représentent par le schéma suivant :

```
        C.C⁶H⁵
        /  \\
      CH    CH
      ||    |
C⁶H⁵.C      C.C⁶H⁵
       \   //
         Az
```

cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles feutrées, fusibles à 130°, subli-

1. *Soc. ch.*, t. XX, p. 389.

mables sans décomposition. Elle est très stable, car ses vapeurs ne sont pas altérées sur de la chaux sodée, chauffée au rouge ; l'acide chromique ne l'attaque pas sensiblement. Elle se forme d'après l'équation suivante :

$$3C^{16}H^8O^2 + AzH^3 = 3H^2O^2 + C^2H^4 + C^{46}H^{17}Az.$$

Le *chlorhydrate* cristallise en petites tables, que l'eau dédouble en acide et en base libres.

La *trinitrophénylpyridine*,

$$C^{46}H^{14}(AzO^4)^3Az,$$

qu'on prépare à froid avec l'acide nitrique fumant, cristallise dans l'éther en fines aiguilles jaunâtres.

En faisant réagir l'oxyde de mésityle sur l'acétamide, dans des conditions analogues aux précédentes, Riehm et Engler ont obtenu un corps basique, qu'ils considèrent comme une *triméthylpyridine*.

BENZYLPYRIDINE.

Le *chlorure*,

$$C^{10}H^5Az.C^{14}H^7Cl,$$

prend naissance lorsqu'on traite la pyridine par le chlorure de benzyle (Hofmann). Traité par l'amalgame de sodium, il donne la base $C^{48}H^{24}Az^2$.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{26}H^{12}AzCl)^2,PtCl^4,$$

est un sel cristallin, peu soluble dans l'eau.

ÉTHYLÈNE-DIPYRIDYLE-AMMONIUM.

Le *bromure de cet ammonium*,

$$C^{24}H^{14}Az^2Br^2 = (C^{10}H^5Az).C^4H^4Br^2,$$

se prépare en chauffant pendant 3 heures, un mélange de bromure d'éthylène et de pyridine, en présence d'un peu d'alcool.

Il se dépose dans l'alcool en lamelles brillantes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool chaud.

Le *chlorure correspondant* s'obtient au moyen du chlorure d'argent.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{14}Az^2Cl^2,Pt^2Cl^4,$$

cristallise dans l'acide chlorhydrique bouillant en lamelles jaunes, brillantes.

L'*hydrate*,

$$C^{24}H^{14}Az^{2}O^{2}.H^{2}O^{2},$$

qui se prépare avec l'oxyde d'argent, est une base peu stable, car il se colore peu à peu en violet, ensuite en rouge rubis et laisse finalement déposer une poudre brune ; en même temps, il se dégage une odeur agréable, rappelant celle de l'héliotrope (Davidson).

PYRIDINE-BÉTAÏNE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^{7}AzO^{4} + H^{2}O^{2}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{7}H^{7}AzO^{2} + H^{2}O = C^{5}H^{5}.Az \langle {CH^{2} \atop CO} \rangle O + H^{2}O. \end{cases}$$

On la prépare en chauffant doucement au bain-marie 1 partie de base et 2 parties d'acide monochloracétique. Il se forme d'abord un liquide sirupeux, jaune foncé, qui ne tarde pas à se transformer en belles aiguilles blanches, en continuant à chauffer. On essore à la trompe, pour séparer l'eau mère, et on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau. On traite le chlorhydrate, ainsi obtenu, par l'oxyde d'argent récemment préparé (Gérichten).

La bétaïne pyridique cristallise en belles lames tabulaires, brillantes, qui paraissent appartenir au système orthorhombique ; elle renferme alors une molécule d'eau, qu'elle perd à 100°. Elle est hygroscopique, soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud, insoluble dans l'éther. Elle fond partiellement vers 150° et se décompose à une température plus élevée.

Le *chlorhydrate de pyridine-bétaïne*,

$$C^{14}H^{7}AzO^{4}.HCl,$$

est sous forme de belles tables, incolores, orthorhombiques, possédant l'éclat du verre. Il est très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool froid, insoluble dans l'éther. Il se ramollit vers 190°, fond à 202-205°, en se dédoublant en acide carbonique, chlorure de méthyle et pyridine :

$$C^{14}H^{7}AzO^{4}.HCl = C^{2}O^{4} + C^{2}H^{2}O + C^{10}H^{5}Az.$$

Il se décompose lentement lorsqu'on le chauffe, vers 200°, avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Sa solution aqueuse se colore lentement en bleu intense sous l'influence de l'amalgame de sodium ; par une agitation à l'air, la coloration disparaît pour reparaître à chaud ; finalement, la solution prend une teinte verdâtre.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{7}AzO^{4},HCl,PtCl^{2},$$

cristallise en belles paillettes d'un rouge orangé. Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool, même à chaud (Gerichten).

CHLOROPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^4ClAz$. Atom. . . C^5H^4ClAz.

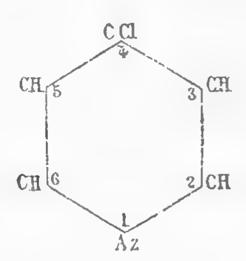
Suivant Ciamician et Dennstedt, le chloroforme réagit sur le pyrrol-potassé, pour engendrer une base qui possède la composition d'une pyridine monochlorée. Pour la préparer, on ajoute du chloroforme, dilué dans de l'éther anhydre, à la combinaison potassique du pyrrol; la réaction commence à froid et s'achève au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. En distillant l'éther, on obtient un résidu qui renferme la nouvelle base, du pyrrol, du rouge pyrrolique et du chlorure de potassium :

$$C^8H^4KAz + C^2HCl^3 = HCl + KCl + C^{10}H^4ClAz.$$

On reprend le mélange par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir pour transformer le pyrrol en rouge pyrrolique. Après avoir saturé par un excès de potasse caustique, on distille dans un courant de vapeur d'eau, on épuise le liquide distillé par l'éther et l'on évapore ce dernier.

On obtient finalement un liquide mobile, fortement réfringent, plus lourd que l'eau, possédant une odeur pyridique, bouillant à 148°, sous la pression de $0^m,7435$.

Cette base est considérée par Ciamician et Dennstedt comme une *isochloropyridine*, dont le schéma atomique peut être représenté par la figure ci-dessous :



Elle résiste, même à l'ébullition, aux acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique. iodhydrique. Elle n'est pas attaquée à la distillation par la poudre de zinc; mais l'amalgame de sodium la transforme en un nouveau corps, qui distille dans un courant de vapeur d'eau. En épuisant le liquide distillé par l'éther, en évaporant ce dernier et en reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique, le chlorure platinique fournit à la précipitation fonctionnée des précipités, dont

les derniers répondent à la formule d'un *chloroplatinate* d'*hexahydrochloropyridine*,

$$C^{10}H^{10}ClAz.HCl.PtCl^2,$$

corps qui se dépose, dans des solutions concentrées, en lamelles cristallines d'un jaune d'or.

L'isochloropyridine forme avec les acides des sels déliquescents.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{10}H^4ClAz.HCl,$$

est très soluble dans l'eau ; celle-ci le décompose à l'ébullition.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{10}H^4ClAz.HCl.PtCl^{21},$$

est en fines aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Bouilli avec de l'eau, il perd son acide chlorhydrique et se transforme en un sel modifié, bien cristallisé, ayant ponr formule

$$C^{10}H^4ClAz.PtCl^2.$$

Le chloroforme réagit sur l'homopyrrol-potassé en donnant un homologue de l'isochloropyridine. En opérant comme pour cette dernière, on obtient un liquide incolore, plus lourd que l'eau, bouillant à 160-170°, donnant avec les acides des sels qui sont décomposés par l'eau à l'ébullition.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^6ClAz.HCl,PtCl^2,$$

est un sel bien cristallisé.

BROMOPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^4BrAz$.
Atom. . . C^5H^4BrAz.

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution de chlorhydrate de pyridine, il se sépare un corps cristallin, qui est un simple produit d'addition, analogue à celui que forme la pyridine. Il se dédouble à une douce chaleur; chauffé à 200°, en tubes scellés, il donne de l'acide bromhydrique et un produit de substitution (Hofmann).

Lorsqu'on attaque une molécule de pyridine par 2 molécules de brome, et qu'on distille le produit de la réaction dans un courant de vapeur d'eau, il passe d'abord du brome et un peu de bromoforme, puis un liquide huileux,

qui se concrète et qui constitue un dérivé dibromé. En neutralisant le résidu acide par un alcali, et en recommençant la distillation dans un courant de vapeur d'eau, il passe un autre corps huileux, constituant un dérivé monobromé (Hofmann).

D'après Ciamician et Dennstedt, on obtient le même dérivé lorsqu'on traite par le bromoforme la combinaison potassique du pyrrol.

A cet effet, on dissout 7 grammes de sodium dans 100 grammes d'alcool absolu; on ajoute 18 grammes de pyrrol, et on traite le mélange par 38 grammes de bromoforme, en opérant dans un appareil à reflux. Ces quantités sont équimoléculaires.

La réaction est assez énergique, car le mélange entre en ébullition; lorsqu'elle est calmée, on chauffe pendant un quart d'heure au réfrigérant à reflux; on évapore l'alcool au bain-marie, puis on fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique, pour détruire le pyrrol non attaqué.

La monobromopyridine est un liquide huileux, mobile, à odeur pyridique, peu soluble dans l'eau. Elle bout à 169°,5; sa densité à zéro est égale à 1.645.

Elle jouit de propriétés alcalines.

Le *chlorhydrate de bromopyridine*,

$$C^{10}H^{4}BrAz.HCl,$$

est sous forme d'aiguilles incolores, déliquescentes.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{10}H^{4}BrAz.HCl.PtCl^{2},$$

se prépare en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant du chlorure de platine. Au moment de sa formation, il est anhydre, mais il fixe deux molécules d'eau de cristallisation, lorsqu'on le laisse séjourner avec les eaux mères; il perd d'ailleurs à air libre une partie de cette eau de cristallisation. Les cristaux, qui appartiennent au système monoclinique, sont isomorphes avec le chloroplatinate de chloropyridine; bouillis avec de l'eau, ils se dissolvent d'abord, puis se transforment en un corps jaune, ayant pour formule

$$C^{10}H^{4}RrAz.PtCl^{2}.$$

Traitée par le brome à 230-250°, la monobromopyridine, préparée au moyen du pyrrol, se transforme en dibromopyridine, identique avec celle qui a été obtenue par Hofmann.

Lorsqu'on ajoute du zinc pur dans sa solution chlorhydrique étendue, la réduction est effectuée au bout de quelques jours; on ajoute une quantité suffisante de potasse pour redissoudre le précipité zincique formé, on distille le tout dans un courant de vapeur d'eau. Le produit distillé étant additionné de potasse solide, il se sépare un liquide qu'on peut séparer en deux parties par distillation fractionnée : la première, passant à 110-112°, est la déhydro-

pyridine $C^{10}H^7Az$; la seconde est la pyridine elle-même, passant à 115-116°. On a donc effectué la synthèse de la pyridine en partant du pyrrol :

$$1^o \quad C^8H^4KAz + C^2HBr^3 = HBr + KBr + C^{10}H^4BrAz.$$

$$2^o \quad C^{10}H^4BrAz + H^2 = HBr + C^{10}H^5Az.$$

Éthoxypyridine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9AzO^2 = C^4H^4(C^{10}H^5AzO^2)$.
Atom. . . $C^7H^9AzO = C^5H^4Az(OC^2H^5)$.

On chauffe la monobromopyridine avec la potasse alcoolique :

$$C^{10}H^4BrAz + KHO^2 + C^4H^6O^2 = KBr + H^2O^2 + C^4H^4(C^{10}H^5AzO^2).$$

On l'obtient encore par l'action du bromure d'éthyle sur le sel de potassium de l'oxypyridine :

$$C^4H^4(HBr) + C^{10}H^4KHzO^2 = KBr + C^4H^4(C^{10}H^5AzO^2).$$

Liquide incolore, distillant au-dessus de 200°, mais passant aisément avec la vapeur d'eau ; elle est soluble dans l'éther. Elle jaunit à l'air (Fischer et Renouf, Weidel et Blau).

Chauffée pendant 36 heures, à 110°, avec de l'acide iodhydrique, elle se convertit en une oxypyridine, identique avec la β-oxypyridine de Fischer et Renouf (W. et B).

DIBROMOPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^3Br^2Az$.
Atom. . . $C^5H^3Br^2Az$.

On a vu plus haut qu'elle a été obtenue par Hofmann en chauffant à 200° le chlorhydrate de pyridine par 2 molécules de brome. Elle prend encore naissance, à côté du chloroforme et de l'acide carbonique, lorsqu'on chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré la dibromapophylline (Gerichten), ou lorsqu'on attaque par le brome, à 165°, le bromure d'hydrotropidine (Ladenburg).

La dibromopyridine possède une odeur faible, mais désagréable ; elle commence à se sublimer en aiguilles vers 100° ; elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles qui fondent à 109-110°. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther, qui l'abandonne aussi en aiguilles à l'évaporation. Elle est très stable, car elle n'est attaquée ni par la soude alcoolique ou la baryte à 100°, ni par l'ammoniaque alcoolique à 200°, ni par l'acide nitrique bouillant. C'est une base faible, qui se dissout

dans l'acide chlorhydrique concentré, mais que l'eau précipite de cette solution et qui se sublime alors aisément avec la vapeur d'eau. L'amalgame de sodium paraît susceptible de régénérer la pyridine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{10}H^5Br^2Az,HCl.PtCl^2,$$

cristallise en lamelles rhombiques, d'un jaune orangé.

Hydrate de méthyldibromopyridylammonium.

Le chlorure de cette base ammoniée,

$$C^{10}H^5Br^4Az.\ C^2H^5Cl,$$

en atomes

$$C^6H^6Br^2AzCl = C^5H^5Cr^2Az.CH^5Cl,$$

s'obtient en décomposant à 180° la dibromapophylline par l'acide chlorhydrique concentré :

$$C^{28}H^{10}Br^4Az^2O^8 + 2HCl = 2C^2O^4 + 2C^{12}H^6Br^2Az.Cl.$$

L'iodure correspondant se prépare en chauffant à 100° la dibromopyridine avec l'iodure de méthyle.

Le chlorure cristallise en lamelles incolores, anhydres, très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Traité par l'oxyde d'argent, il fournit une solution alcaline, très altérable, contenant la base libre ; avec la soude, on obtient un soluté rouge, avec des reflets violets, puis un précipité huileux, rouge brun.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{10}H^5Br^2AzC^2H^5Cl.PtCl^2,$$

cristallise en lamelles orangées, brillantes, solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool.

Le *bromure* peut être chauffé à 250° sans se colorer ; à cette température, il commence à se dédoubler en dibromopyridine et en chlorure de méthyle.

D'ailleurs, le chlorure de méthyldibromopyridylammonium, chauffé à 210° avec de l'acide chlorhydrique concentré, se dédouble en chlorure de méthyle et dibromopyridine :

$$C^{12}H^6Br^2AzCl = C^2H^5Cl + C^{10}H^5Br^2Az.$$

Diéthoxypyridine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}AzO^4 = (C^4H^4)^2(C^{10}H^5AzO^4)$.
Atom. . . $C^9H^{13}AzO^2 = C^5H^3Az(OC^2H^5)^2$.

On chauffe pendant 24 heures la dibromopyridine avec de la potasse alcoolique en léger excès, on chasse l'alcool, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique dilué et on distille dans la vapeur d'eau, pour enlever la dibromopyridine non attaquée. Dissous dans la potasse faible, le résidu cède à l'éther la diéthoxypyridine, tandis que la solution alcaline, sursaturée par l'acide carbonique, abandonne à l'éther la dioxypyridine monoéthylée $C^4H^4(C^{10}H^5AzO^2)$. On purifie la diéthoxypyridine en passant par le chloromercurate.

C'est un liquide huileux, à peine coloré, doué d'une saveur brûlante, possédant une odeur qui rappelle celle des homologues supérieurs de la pyridine. Elle est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 242-243°, sous la pression de 750 millimètres, mais en se décomposant; elle ne peut être distillée que dans un courant rapide d'hydrogène.

Elle se combine aux acides chlorhydrique et nitrique, pour former des sels cristallisés, déliquescents.

Le *chloroplatinate*,

$$2\,C^{18}H^{13}AzO^4.2\,HCl.Pt^2Cl^4,$$

est en fines aiguilles tricliniques, d'un jaune de chrome, solubles dans l'eau chaude.

Le *chloromercurate* cristallise en aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 105°, solubles dans les acides, l'alcool et l'éther, à peine solubles dans l'eau (Weidel et Blau).

Dibromopyridine-bétaïne,

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5Br^2AzO^4$.
Atom. . . $C^7H^5Br^2AzO^2 = C^5H^3Br^2Az \langle {CH^2 \atop CO} \rangle O$.

Ce composé, qui est isomérique avec la dibromapophylline, s'obtient en chauffant à 100° la dibromopyridine avec l'acide chloracétique.

Elle se forme plus difficilement que la bétaïne pyridique. Elle fond à 109°.

Le *chlorhydrate*, qui cristallise en aiguilles, commence à fondre vers 184°; à 193°, il est complètement décomposé. Sa solution aqueuse perd de l'acide chlorhydrique à l'ébullition.

Le *chloroplatinate*, qui cristallise en beaux prismes brillants, perd facilement une partie de son acide chlorhydrique.

ACIDE PYRIDINE-SULFONÉ.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^6Az.S^2O^6$.
Atom. . . $C^5H^5Az.SO^3H$.

On fait bouillir, pendant 30 à 40 heures, la pyridine avec 3 ou 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré et pur; ou bien, on chauffe ce mélange pendant une journée à 320-330°. La plus grande partie de la base est convertie en acide conjugué. Il ne reste plus qu'à neutraliser le liquide acide par l'hydrate de baryum.

Le *sel de baryum* cristallise en belles aiguilles soyeuses, incolores, très solubles dans l'eau. Il retient deux molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd à 110°. Il a donc pour formule

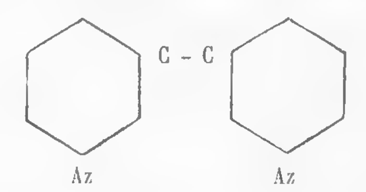
$$C^{10}H^5Az.BaS^2O^6 + 2\,H^2O^2,$$

Le *sel sodique* s'obtient par double décomposition entre le sel précédent et le carbonate de sodium. Il est en petits cristaux mamelonnés, très solubles dans l'eau.

La *bétaïne de l'acide pyridine sulfonique* se prépare en chauffant à 150° du pyridine-sulfonate de potassium avec de l'iodure de méthyle et en saponifiant par l'eau le composé ainsi obtenu. Cette sulfobétaïne est décomposée par les bases, mais non par les acides (Hantzch).

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acide pyridine-sulfoné, par petites portions, le liquide distillé, additionné de potasse concentrée, abandonne une couche huileuse, qu'on décante et qu'on dessèche sur la potasse fondue.

Ce liquide, à la distillation fractionnée, se scinde en pyridine et en *dipyridyle*, dernier corps auquel Leone et Oliveri attribuent le schéma suivant :



C'est un corps solide, qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 68°, bouillant à 286-288°.

Le *chloroplatinate* est une poudre jaune orange, insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther (L. et O.).

Cyanopyridine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4Az^2 = C^{10}H^4Az(C^2Az)$.
Atom. . . $C^6H^4Az^2 = C^5H^4Az.CAz$.

On sèche à 100° le pyridine-sulfite de sodium, on le mélange intimement avec le tiers de son poids de cyanure de potassium pur, et on soumet le tout à la distillation. Il passe d'abord de la pyridine, puis une huile incolore, qui se prend en masse dans le récipient; à une température encore plus élevée, on recueille une petite quantité d'une huile jaunâtre; en même temps, il se produit du carbonate et du cyanure d'ammonium. En traitant par une lessive de soude tout ce qui passe à la distillation et en épuisant par l'éther, ce dernier laisse à l'évaporation un résidu qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne.

La cyano-pyridine cristallise en aiguilles incolores, groupées en masses radiées, fusibles à 48-49°. Elle est peu soluble à froid dans la ligroïne, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine; elle cristallise très bien dans la pyridine, sous forme de prismes allongés, brillants, Elle est volatile, même à la température ordinaire.

Chauffée à 110-120°, avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme en acide nicotianique, fusible à 228°, identique avec l'acide qu'on obtient en soumettant la nicotine à l'oxydation directe :

$$C^{12}H^4Az^2 + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{12}H^5AzO^4.$$

Le *chlorhydrate de cyano-pyridine* cristallise en aiguilles incolores.

Le *chloroplatinate* est en aiguilles légèrement jaunâtres, groupées concentriquement, peu solubles dans l'eau.

DIPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{10}Az^2$.

La pyridine se polymérise sous l'influence du sodium; à peine se dégage-t-il un peu d'hydrogène dans cette réaction.

On chauffe à l'ébullition la base avec la cinquième partie de son poids de sodium; après un temps assez long, la masse, qui s'est solidifiée par le refroidissement, est jetée dans l'eau; il se sépare une huile brune, qu'on rectifie : il passe d'abord de la pyridine non altérée; puis, à une température plus élevée, un liquide huileux qui se prend bientôt en masse cristalline; on sépare les cristaux formés à basse température, on les exprime et on les purifie par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool (Anderson).

La dipyridine s'obtient plus simplement encore en laissant agir le métal à froid, pendant quelques jours; on sépare le sodium de la croûte noire qui prend naissance; on lave cette dernière avec un peu de pyridine et on la verse dans l'eau : il se sépare une poudre foncée, qui se transforme à l'air, après des lavages à l'eau, en cristaux parfaitement incolores.

Elle est en cristaux prismatiques, inodores, fusibles à 108°. Elle commence à se sublimer vers 100° et se sublime sans altération à une température plus élevée. Elle est très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther; l'eau froide n'en prend qu'une faible quantité.

La solution aqueuse précipite les sels de cuivre en blanc bleuâtre, le chlorure mercurique et l'azotate d'argent en blanc. En solution chlorhydrique, elle donne avec le ferrocyanure de potassium un précipité clair, qui se transforme rapidement en aiguilles bleu indigo; ces dernières se dissolvent à chaud, pour former un liquide pourpre, qui cristallise de nouveau par le refroidissement. Ce composé caractéristique ne se produit pas dans une dissolution simplement aqueuse, et un excès d'acide chlorhydrique le dissout aisément.

Le ferricyanure de potassium ne précipite pas immédiatement le chlorhydrate de dipyridine, mais la solution laisse déposer, après quelque temps, de petits cristaux prismatiques d'un jaune de soufre.

La dipyridine est une base d'acide, qui donne des sels cristallisés avec les acides.

L'*azotate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.2\,AzO^{6}H,$$

est sous forme d'aiguilles jaune clair, solubles dans l'eau, se colorant vers 100° en rouge orangé, sans subir de décomposition sensible.

L'*argentonitrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.2AzO^{6}H+2AzO^{6}Ag,$$

est un sel double qu'on obtient en précipitant le chlorure par un excès d'azotate d'argent et filtrant rapidement. Le sel se dépose par le refroidissement en aiguilles brillantes, peu solubles.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.2HCl,$$

est en aiguilles aplaties, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.\,2HCl.\,2PtCl^{2},$$

est une poudre jaune, peu soluble.

Le *chloropalladate* est un précipité orangé.

Le *chlorozincate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.\ 2HCl + 2ZnCl,$$

s'obtient en ajoutant dans la dipyridine une solution chlorhydrique de chlorure de zinc. Il se dépose bientôt, surtout après addition d'alcool ou d'éther, de longues aiguilles, solubles dans 8 parties d'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *sulfate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.S^2H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

est en aiguilles déliquescentes, peu solubles dans l'alcool.

L'*iodure de diéthyl-dipyridylammonium*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.(C^4H^5I)^2,$$

se prépare en chauffant la dipyridine à 100°, pendant une demi-heure, avec de l'iodure d'éthyle.

Il est en cristaux aciculaires, incolores, brillants, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther. Traité par le chlorure d'argent, il fournit un *chlorure*, que le chlorure platinique transforme en *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{10}(C^4H^5)^2Az^2Cl^2 + Pt^2Cl^4,$$

corps qui cristallise en aiguilles rouges.

Avec l'oxyde d'argent, on obtient une solution rouge très alcaline, qui ne cristallise pas à l'évaporation, mais qui renferme évidemment la base libre correspondante.

Dibromodipyridine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^8Br^2Az^2$.
Atom. . . $C^{10}H^8Br^2Az^2$.

Préparée par Anderson en versant du brome dans une solution d'un sel de pyridine.

C'est une base instable, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles insolubles dans l'eau.

Isodipyridine.

Formules { Équiv. . . $(C^{10}H^5Az)^2$ (?).
Atom. . $(C^5H^5Az)^2$ (?).

Ce corps prend naissance, en même temps que la dipyridine, dans l'action

du sodium sur la pyridine. C'est un liquide bouillant à 305°, non solidifiable dans un mélange réfrigérant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther (Anderson ; Ramsay).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est une poudre jaune cristalline (R.).

L'*iodométhylate*,

$$C^{15}H^{10}Az.(C^2H^3I)^2,$$

est une poudre rouge, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. On connaît un chloroplatinate qui a pour formule

$$C^{20}H^{10}Az^2,(C^2H^3Cl)^2.Pt^2Cl^4.$$

Une isodipyridine liquide a été obtenue par Cahours et Étard en partant d'un dérivé de la nicotine, la thiotétrapyridine. En chauffant à feu nu ce dernier corps, par petites portions, avec le double de son poids de cuivre pulvérulent, on obtient à la distillation un liquide huileux, sensiblement incolore, bouillant à 274-275°. L'argent et le mercure donnent le même produit, mais le rendement est moins satisfaisant ; même résultat avec la potasse alcoolique, en vase clos et à la température de 180°.

L'isodipyridine, ainsi préparée, est un liquide incolore, qui se colore lentement en brun au contact de l'air. Elle bout à 274-275° et ne se solidifie pas à — 20°, sa densité à 15° est égale à 1,124. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool ; son odeur, qui rappelle celle de certains champignons, est caractéristique.

Le *chlorhydrate d'isopyridine*, en solution aqueuse, possède une couleur jaune, bien que la base soit incolore ; le soluté brunit à l'air, et ne paraît pas susceptible de cristalliser ; il est précipité par la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est un précipité floconneux, jaune, devenant cristallin. L'eau le dissout à chaud et l'abandonne, par le refroidissement, en belles tables d'un rouge brun. Par l'action prolongée de l'eau bouillante, il donne une poudre platinique insoluble, à la manière des sels pyridiques correspondants.

Le *chloromercurate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.HCl + 2HgCl,$$

est en belles écailles satinées, d'un éclat verdâtre, que l'eau bouillante altère, à la manière du chloroplatinate.

Le *ferricyanhydrate*,

$$4C^{20}H^{10}Az^2.Fe^4Cy^{12}H^6 + 4H^2O^2,$$

se présente sous forme d'aiguilles d'un brun vert, brillantes, qui se déposent lentement, lorsqu'on verse du ferricyanure de potassium dans la solution d'un sel de dipyridine.

La solution d'isopyridine libre est précipitée en blanc par l'azotate neutre d'argent; avec le chlorure mercurique, on obtient également un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante. Le sulfate cuivrique est sans action apparente.

Le chlorhydrate d'isopyridine ne fournit également aucun précipité avec le sulfate de cuivre. L'eau bromée donne un précipité jaune; l'iode, un précipité brun-chocolat. Avec le perchlorure de fer, il se développe à l'ébullition une belle coloration d'un rouge orangé vif (Cahours et Étard).

THIOTÉTRAPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{18}Az^4S^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{18}Az^4S = S \langle \begin{matrix} C^{10}H^9Az^2 \\ C^{10}H^9Az^2 \end{matrix}$.

On chauffe graduellement, jusqu'à 150-155°, 100 parties de nicotine et 20 parties de soufre; à partir de 140°, il se dégage de l'hydrogène sulfuré; à 160-170°, la masse, parfaitement fluide, prend une belle coloration vert de chrome. Le tout étant alors abandonné dans un endroit froid, il se dépose peu à peu des cristaux prismatiques d'un beau jaune, dont la longueur peut atteindre plusieurs millimètres. On les essore à la trompe, on les lave à l'éther froid et on les purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, additionné d'un peu de noir animal lavé. Par le refroidissement lent de la solution filtrée, on obtient une abondante cristallisation.

En agissant sur la nicotine, le soufre enlève d'abord de l'hydrogène pour engendrer une dipyridine dans laquelle deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par du soufre :

$$2C^{20}H^{14}Az^2 + 4S^2 = 4H^2S^2 + 2(C^{20}H^{10}Az^2).$$

$$2C^{20}H^{10}Az^2 + 2S^2 = H^2S^2 + C^{40}H^{18}S^2Az^4.$$

La thiotétrapyridine, qui possède une couleur jaune de soufre, fond à 155°; sa forme cristalline simule un prisme hexagonal régulier, maclé, paraissant appartenir au type clinorhombique.

Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans la benzine, encore moins

dans l'éther; son soluté alcoolique, neutre au tournesol, est dépourvu de pouvoir rotatoire.

Soumise à la distillation sèche, elle perd de l'hydrogène sulfuré et se décompose en produits sulfurés condensés, dont le soluté chlorhydrique est jaune orangé, et dont les chloroplatinates, ainsi que les chloromercurates, sont amorphes.

Sous l'influence d'une chaleur prolongée, on obtient des produits charbonneux et il passe à la distillation une petite quantité d'un liquide oléagineux.

Le *chorhydrate de thiotétrapyridine*,

$$C^{40}H^{18}S^2Az^4.2HCl,$$

se prépare en dissolvant la thiotétrapyridine dans l'acide chlorhydrique et en concentrant jusqu'en consistance sirupeuse. Il se sépare en aiguilles, qu'on purifie par compression et par dessiccation sous la cloche sulfurique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{40}H^{18}S^2Az^4.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un précipité jaune, amorphe.

Le *chloromercurate*,

$$C^{40}H^{18}S^2Az^4.HCl.4HgCl,$$

est un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'acide chlorhydrique étendu, qui le laisse déposer en aiguilles microscopiques entrecroisés.

La potasse et la soude précipitent la base sous forme d'une masse blanchâtre, amorphe; avec l'acide picrique il se fait un précipité soluble à chaud, cristallisant en aiguilles groupées.

Le chlorure d'or forme avec le chlorhydrate un précipité amorphe, soluble dans l'eau bouillante, se déposant par le refroidissement sous forme de paillettes jaunes, micacées, brillantes. Ce cyanure et l'iodure de potassium donnent des précipités jaunâtres, solubles dans l'eau bouillante ; le bichromate de potassium, un précipité jaune. Enfin, l'eau de brome provoque la formation d'un précipité jaune, qui fond dans l'eau chaude en gouttelettes pesantes (Etard et Cahours).

Oxydée par l'acide azotique étendu, la thiotétrapyridine engendre de l'acide nicotianique, à la manière de la nicotine. Il se forme de l'acide sulfurique, qu'on enlève par l'azotate de baryum ; la solution, privée d'acide sulfurique, fournit un sirop azotique qui laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux mamelonnés, constituant une combinaison d'acides azotique et nicotianique (C. et E.).

DIBROMOXYPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^5Br^2AzO^2$. / Atom. . . $C^5H^5Br^2AzO$. }

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution concentrée de chlorhydrate de pipéridine, il se fait un produit d'addition, qui se sépare sous forme d'une huile dense, rouge, se solidifiant par le froid. En le chauffant en vase clos, à 200-220°, il se dégage de l'acide bromhydrique à l'ouverture des tubes et il passe à la distillation des gouttelettes huileuses, sans doute du bromoforme, entraîné par la vapeur d'eau. Le résidu de la distillation, additionné de potasse, fournit de la pipéridine et des bases bromées. Pour obtenir facilement ces dernières, on chauffe, à 200-220°, 1 partie de chlorhydrate de pipéridine, en solution concentrée, avec 7 parties de brome ; mais afin d'éviter la rupture des tubes, on opère en deux fois : on n'emploie d'abord que la moitié du brome et après avoir ouvert les tubes, on introduit l'autre portion et on chauffe de nouveau. Le contenu des tubes, étendu d'eau, abandonne une grande quantité d'un produit cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, C'est la dibromoxypiridine d'Hofmann.

Elle cristallise en écailles brillantes, à peine solubles dans l'eau froide et dans l'éther, un peu mieux dans l'alcool, solubles dans l'ammoniaque et surtout dans la lessive de soude, solutions alcalines qui sont précipitées par les acides.

Lorsqu'on la chauffe graduellement, elle ne fond pas, mais les cristaux se décomposent, en donnant un sublimé blanc et un résidu de charbon.

Dissoute dans l'acide chlorhydrique et additionnée de chlorure platinique, elle laisse déposer de longues aiguilles décomposables par l'eau, constituant un chloroplatinate qui répond, après dessiccation à 110°, à la formule suivante :

$$C^{10}H^5Br^2AzO^2.HCl.PtCl^2.$$

Le *sel d'argent*,

$$C^{10}H^2AgBr^2AzO^2,$$

se prépare en ajoutant de l'azotate d'argent dans une dissolution ammoniacale de la base.

Précipité dense, cristallin.

L'*éther méthylique*,

$$C^8H^2(C^{10}H^5Br^2AzO^2),$$

en atomes

$$C^5H^5Br^2AzO = C^5H^2Br^2AzO.CH^3,$$

se prépare en chauffant à 100° la base bromée avec une quantité de soude calculée, de l'iodure de méthyle et un excès d'alcool méthylique. En ajoutant de

l'eau au produit de la réaction, l'éther se sépare en longues aiguilles incolores, fusibles à 192-193°, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Comme son générateur, il engendre un chloroplatinate, qui se présente sous forme de lamelles rhombiques. Ce sel n'est pas décomposé par l'eau.

D'après ce qui précède, on serait porté à croire que, dans l'action du brome sur la pipéridine, il se forme d'abord de la pyridine; toutefois, on ne rencontre pas cette dernière parmi les produits de la réaction, et lorsqu'on l'attaque par le brome, on n'observe pas la production de la dibromoxypyridine. On arrive au but en opérant non sur la pipéridine, mais sur son dérivé acétylé, qui se prépare aisément. En effet, lorsqu'on chauffe l'acétopipéridine avec deux molécules de brome, il se forme de l'acide bromhydrique, il passe à la distillation du bromure d'acétyle et il reste un résidu sirupeux ; celui-ci est un mélange de bromhydrates, dont on met les bases en liberté par la potasse. A la distillation avec la vapeur d'eau, il passe de la dibromopyridine, qui se sépare d'un liquide aqueux contenant de la pyridine et de la pipéridine. Ce liquide, additionné de potasse, abandonne les deux bases sous forme d'un liquide huileux, qu'on sépare à l'aide de l'anhydride acétique, réactif qui est sans action sur la pyridine, et qui permet d'isoler cette dernière à l'état de pureté parfaite.

Hofmann a essayé, mais sans succès, de reproduire la pipéridine en chauffant à 300° la pyridine avec de l'acide iodhydrique concentré : il n'a obtenu que du pentane normal, conformément à la réaction suivante :

$$C^{10}H^5Az + 5H^2 = AzH^3 + C^{10}H^{12}.$$

Oxypyridines.

β-OXYPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^5AzO^2$. / Atom. . . $C^5H^5AzO^2$.

Elle a été préparée par Fischer et Renouf en fondant l'acide pyridine-sulfoné avec la potasse. Il faut arrêter l'opération au moment où la couleur jaune du mélange en fusion devient subitement verte.

On l'obtient encore en réduisant par l'acide iodhydrique l'éthoxypyridine (Weidel et Blau).

Elle fond à 125°,5. Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle dégage nettement l'odeur de la pipéridine.

L'*iodométhylate*, qui se prépare avec l'iodure d'éthyle, est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'*éthoxypyridine*, qu'on obtient avec un sel potassique et le bromure d'éthyle,

est une huile incolore, jaunissant à l'air, soluble dans l'éther, distillable avec la vapeur d'eau.

L'*acétoxypyridine*, obtenue avec l'anhydride acétique, est un liquide huileux bouillant à 210° (non corr.), susceptible de former de beaux sels.

Le *bromhydrate de dibromoxypyridine* se prépare avec le brome aqueux. Dissous dans le carbonate de sodium, il perd de l'acide bromhydrique et fournit une *dibromoxypyridine*,

$$C^{10}H^{3}Br^{2}AzO^{2},$$

qui cristallise en fines aiguilles incolores, se décomposant vers 200°, sans entrer en fusion (F. et R.).

DIOXYPYRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{5}AzO^{4}$.
Atom. . . $C^{5}H^{5}AzO^{2}$.

On chauffe pendant 48 heures, vers 120°, le diéthoxypyridine avec dix fois son poids d'acide iodhydrique; on chasse l'excès de ce dernier et l'iodure d'éthyle formé, l'on neutralise le résidu par le carbonate de calcium, on reprend par l'éther et on fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Elle est en cristaux incolores, solubles dans l'eau chaude, les alcalis et les acides, l'alcool et les carbonates alcalins, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther. Elle brunit à 230° et fond à 238-239°. en se décomposant complètement.

La solution aqueuse donne avec les sels ferriques une coloration rouge brun; avec le sublimé et le nitrate d'argent, des précipités blancs cristallins.

Dioxypyridine-monoéthylée.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}AzO^{4} = C^{4}H^{4}(C^{10}H^{5}AzO^{4})$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}AzO^{2} = C^{5}H^{3}Az(OH)(OC^{2}H^{5})$.

Ce composé, qui prend naissance en même temps que la diéthoxypyridine, cristallise en belles lamelles tricliniques, presque incolores, fondant à 127-128° (non corr.), peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'eau chaude et l'éther.

Cette base, qui n'est pas volatile sans décomposition, fournit par fusion avec la potasse de la dioxypyridine.

En chauffant vers 150°, pendant 48 heures, avec de l'éthylate de sodium, on n'obtient guère que la dioxypyridine, avec des traces seulement de dioxypyridine monoéthylée.

Le *chloroplatinate de dioxypyridine monoéthylée*,

$$C^{14}H^{9}AzO^{4}.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise en aiguilles rougeâtres, qui appartiennent au système triclinique

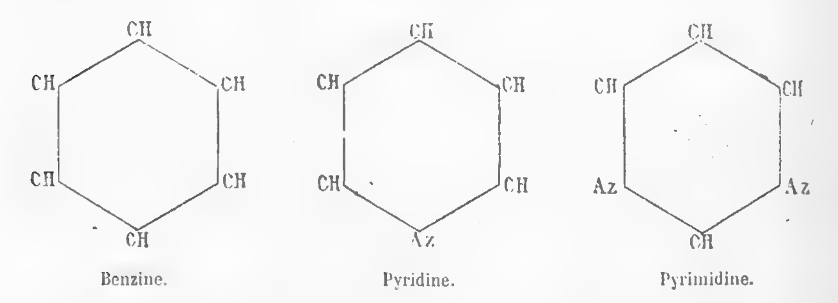
L'*azotate*,

$$C^{14}H^9AzO^4.AzO^6H,$$

cristallise en larges lamelles incolores (W. et B.).

Pyrimidines.

En réagissant sur les amidines, l'éther acétylacétique donne naissance à une base $C^8H^4Az^2$, la *pyrimidine*, qu'on peut rapprocher de la pyridine. En effet, on peut admettre qu'elle dérive du noyau benzinique, de la même manière que cette dernière, par la substitution de deux atomes d'azote à deux groupes (C. H.) :



La réaction est générale et s'applique à toutes les amidines, sauf la formamidine.

On prépare les *pyrimidines* en abandonnant au repos pendant 24 à 48 heures, un mélange de chlorhydrate d'amidine, d'éther éthylacétique et de lessive de soude à 10 %, le tout en proportions théoriques. Avec les amidines aromatiques, les pyrimidines se déposent en petits cristaux. Avec celle de la série grasse, on obtient généralement un produit huileux ; il faut l'évaporer à siccité, le reprendre par l'alcool absolu, puis évaporer lentement pour obtenir des cristaux purs.

Il est digne de remarquer que la *formamidine*, dans ces conditions, ne fournit que l'*éther acétylacétique cyané*, corps qui cristallise en lamelles soyeuses, insolubles dans l'eau, solubles dans les autres dissolvants, ne se combinant ni aux acides, ni aux bases.

Pyrinidine tétrachlorée.

Formules { Équiv. . . $C^8Cl^4Az^2$.
Atom. . . $C^4Cl^4Az^2 = \begin{matrix} CCl : Az.CCl. \\ | \\ Az : CCl.CCl. \end{matrix}$ }

Lorsqu'on chauffe pendant 8 heures en vase clos, à 120-130°, 4 parties

d'alloxane, séchée à 100°, avec 24 parties de perchlorure et 20 parties d'oxychlorure de phosphore, on obtient un liquide jaune qui est distillé à 110°, pour éliminer l'oxychlorure ; le résidu, versé dans l'eau glacée, est distillé dans un courant de vapeur d'eau. On recueille un liquide incolore, huileux, doué d'une odeur camphrée, se solidifiant bientôt en une masse blanche, cristalline ; on la filtre et on la purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des lamelles incolores, nacrées, fondant à 67-68°. dont l'analyse conduit à la formule $C^8Cl^4Az^2$.

Ciamician et Magnaghi considèrent ce corps comme la pyrimidine tétrachlorée.

Diméthyloxypyridimine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2O^2 = (C^2H^2)^2(C^8H^4Az^2O^2)$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2O = CH^3.C \begin{matrix} \nearrow Az.(CH^3)C \searrow \\ \searrow Az:(OH)C \nearrow \end{matrix} CH$.

On l'obtient facilement en traitant l'acétamidine par l'éther acétylacétique.

Elle cristallise en aiguilles très brillantes, fusibles à 198°, peu solubles dans l'éther et dans la benzine, davantage dans l'eau et dans l'alcool. La benzine bouillante la laisse déposer à l'état cristallin.

Éthylméthyloxypyrimidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2O^2 = (C^2H^2)(C^4H^4)(C^8H^4Az^2O^2)$.
Atom. . . $C^7H^{10}Az^2O = C^2H^5.C \begin{matrix} \nearrow Az.(CH^3)C \searrow \\ \searrow Az:(OH)C \nearrow \end{matrix} CH$.

On la prépare au moyen de la propiamidine.

Elle est en aiguilles blanches, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 160°.

Comme son homologue inferieur, elle s'unit indifféremment aux bases et aux acides.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes qui jaunissent sous l'influence de la chaleur, fondant à 240-245° en se décomposant.

Le *chloroplatinate* fond également, en se décomposant, vers 236°.

Phénylméthyloxypyrimidine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{10}Az^2O^2 = C^{12}H^4.C^2H^2(C^8H^4Az^2O^2)$.
Atom. . . $C^{11}H^9Az^2(OH) = C^6H^5.C \begin{matrix} \nearrow Az.(CH^3)C \searrow \\ \searrow Az.(OH)C \nearrow \end{matrix} CH$.

Elle se prépare aisément au moyen de la benzamidine et de l'éther éthylcétique, malgré sa faible solubilité dans l'eau.

L'équation qui lui donne naissance est la suivante :

$$C^{14}H^{8}Az^{2} + C^{6}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6}) = H^{2}O^{2} + C^{4}H^{6}O^{2} + C^{22}H^{10}Az^{2}O^{2}.$$

Elle est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans les acides. Son chloroplatinate,

$$C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2}.HCl.HCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

est également peu soluble dans l'eau.

Elle se combine avec les bases et avec les acides.

Le *sel d'argent*, difficile à purifier, se prépare en traitant une solution aqueuse ou alcoolique chaude par une dissolution de nitrate d'argent. En ajoutant de l'ammoniaque goutte à goutte, il se fait un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, comme dans un excès d'acide nitrique.

Une solution chloroformique donne avec l'eau de brome des aiguilles jaunes, brillantes, représentant un produit d'addition, $C^{22}H^{10}Az^{2}O^{2},2Br^{2}$. Ce corps fond et se décompose à 245°. Bouilli avec de l'alcool, il fournit le composé

$$C^{22}H^{9}Az^{2}BrO^{2},$$

qui cristallise en aiguilles transparentes, fusibles à 260°.

La phénylméthyloxypyrimidine n'est pas attaquée par l'hydrogène naissant, soit par l'amalgame de sodium, soit par le mélange d'étain ou de zinc et d'acide chlorhydrique.

Distillée lentement avec la poudre de zinc, elle perd son oxygène et se transforme en *phénylméthylpyrimidine*,

$$C^{22}H^{10}Az^{2} = C^{12}H^{4}.C^{2}H^{2}(C^{8}H^{4}Az^{2}).$$

La *phénylméthylpyrimidine* est en aiguilles fusibles à 74-78°.

Son chloroplatinate, qui cristallise avec cinq équivalents d'eau, fond à 190° et perd son eau de cristallisation vers 100°.

Traitée par le perchlorure de phosphore, elle engendre un *dérivé chloré*, fusible à 71°.

$$C^{22}H^{9}ClAz^{2},$$

qu'une ébullition d'une heure avec l'éthylate de sodium transforme en éther éthylique de l'oxypyrimidine :

$$C^{22}H^{9}ClAz^{2} + C^{4}H^{5}NaO^{2} = NaCl + C^{4}H^{4}(C^{22}H^{10}Az^{2}O^{2}).$$

L'*éther oxypyrimidinique* est en prismes incolores, transparents, fusibles à 30-31°, bouillant sans décomposition à 300-301°. Il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et les acides.

Le *chlorhydrate*,

$$C^4H^4(C^{22}H^{10}Az^2O^2).HCl + H^2O^2,$$

est sous forme d'aiguilles fusibles à 86°, et à 148-149° à l'état anhydre. Un peu au-dessus de cette dernière température, il se dédouble en chlorure d'éthyle et phénylméthyloxypyrimidine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^4H^4(C^{22}H^{10}Az^2O^2).HCl.PtCl^2,$$

se dépose en cristaux étoilés, fondant à 197°, en se décomposant simultanément. Il se décompose lentement dans son eau mère, rapidement à l'ébullition avec un acide, en laissant du chloroplatinate d'ammoniaque.

L'*iodhydrate*,

$$C^4H^4(C^{12}H^{10}Az^2O^2).HI + Aq,$$

cristallise en longues aiguilles, qui fondent à 144°,5. Il est assez soluble dans l'eau chaude.

La *phénylméthylpyriminanilide*,

$$C^{22}H^8Az^2(C^{12}H^7Az),$$

se prépare directement en chauffant le chloropyrimidine avec l'aniline, en solution alcoolique; on précipite le chlorhydrate par l'éther.

Ce sel cristallise en prismes aiguillés, qui s'altèrent à 236° et fondent à 240°, en se décomposant.

La base fond à 150-153° et son nitrate à $86-87^4$ (Pinner)

II

PICOLINES.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^7Az = C^2[C^6H^2(C^4H^2)]AzH^3$.
{ Atom. . . $C^6H^7Az = CH^3.C^5H^4Az$.

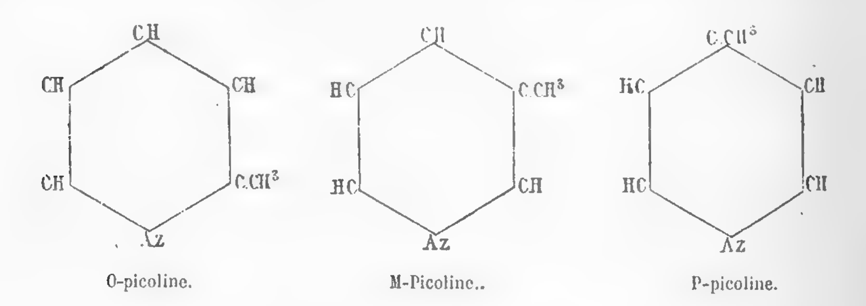
Historique.

La première base isomérique avec l'aniline a été isolée par Unverdorben dans l'huile animale de Dippel et désignée par ce chimiste sous le nom *d'odorine;* mais il ne l'a pas obtenue à l'état de pureté. Elle a été retrouvée par Anderson dans le goudron de houille et ce chimiste lui donna le nom de *picoline;* on a retrouvé depuis cet alcaloïde dans le goudron provenant de la dis-

tillation des schistes bitumineux du Dorsetshire (G. Williams), et parmi les produits de la distillation sèche de la tourbe (Church et Oven).

Wertheim a annoncé qu'il se forme de la picoline dans la distillation de la pipérine avec la chaux potassée; mais cette assertion a été contredite. En distillant la cinchonine avec un alcali, on obtient des bases quinoléiques, accompagnées d'une petite quantité de bases pyridiques, notamment une base qui paraît isomérique avec celle d'Anderson (G. Williams).

Si les picolines sont des méthyl-pyridines, on conçoit d'ailleurs qu'il puisse exister trois bases isomériques de la formule $C^{12}H^7Az$. C'est ainsi que, dans la théorie qui consiste à considérer la pyridine comme de la benzine dans laquelle un groupement atomique (CH) est remplacé par l'azote, on aura les trois schémas suivants, correspondant aux bases *ortho*, *méta* et *para* :



O-picoline. M-Picoline.. P-picoline.

On connaît aujourd'hui les trois picolines prévues par la théorie. Elles ont été obtenues synthétiquement par Baeyer, Zanoni, Heseckiel et Otto Lange.

Formation. — Préparation.

On obtient les picolines en distillant avec de la chaux les acides méthylcarbopyridiques, $C^{14}H^7AzO^4$, en atomes,

$$C^7H^7AzO^2 = C^5H^3Az \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H, \end{cases}$$

ainsi que les acides méthyldicarbopyridiques, $C^{16}H^7AzO^8$, en atomes

$$C^8H^7AzO^4 = C^5H^2Az \begin{cases} CH^3. \\ (CO^2H)^2. \end{cases}$$

Sous l'influence de la chaux, ces acides perdent tout leur oxygène à l'état d'acide carbonique, à la manière des acides aromatiques.

Les picolines obtenues par ce procédé n'ont pas été soumises à l'oxydation, ce qui fait qu'on ne connaît pas encore leur nature.

Pour extraire la picoline des huiles provenant de la destruction des matières organiques, il faut opérer sur une grande quantité de produit, car celui-ci n'en renferme généralement que de faibles proportions.

On agite le liquide huileux avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, et l'on répète au besoin une seconde fois cette opération. La solution acide laisse séparer un liquide clair, qu'on fait bouillir ensuite, tant qu'il se dégage du pyrrol, l'opération étant terminée lorsqu'un morceau de bois de pin, humecté d'acide chlorhydrique, ne se colore plus en rouge dans les vapeurs aqueuses. Le liquide filtré est additionné de soude et distillé, tant que la vapeur d'eau entraîne des produits basiques. Ceux-ci étant sursaturés par la potasse solide, en évitant une trop grande élévation de température, il se sépare une couche huileuse, qu'on décante et qu'on chauffe peu à peu, jusqu'à l'ébullition avec de l'acide azotique, si on y constate la présence de l'aniline; dans ces conditions, l'aniline est détruite, tandis que les bases pyridiques ne sont pas altérées. On précipite par l'eau, on filtre, on ajoute de la potasse solide, et l'on déshydrate complètement avec une nouvelle quantité de potasse caustique. Il ne reste plus qu'à séparer le mélange des bases par une série de distillations fractionnées, et à recueillir ce qui passe vers 135°.

Propriétés.

La picoline de l'huile animale de Dippel est un liquide incolore, mobile, d'une odeur pénétrante. Elle bout à 135° et possède à zéro une densité de 0,9613 (Anderson); d'après Thenius, elle bout à 135° et sa densité à 22°,5 est égale à 0,933. L'indice de réfraction, déterminé à 22°,5 par Gladstone et Dale, est de 1,498 pour la raie D.

Elle est soluble dans l'eau en toutes proportions, mais elle est séparée par la potasse et les sels alcalins. Elle ramène au bleu le papier de tournesol rouge et répand d'abondantes fumées blanches au contact d'une baguette humectée d'acide chlorhydrique. Sa solution aqueuse ne coagule pas l'albumine.

Elle n'est colorée ni par l'air, ni par le chlorure de chaux et l'acide chromique; toutefois, ce dernier réactif fournit un léger précipité jaune.

Elle précipite en partie la solution de chlorure cuivrique, en donnant un liquide bleu clair, qui dépose à l'évaporation des cristaux prismatiques; elle engendre des sels doubles semblables avec les chlorures de mercure, d'or, d'étain et d'antimoine; mais elle ne précipite ni par le nitrate d'argent, ni par les chlorures de baryum et de strontium, ni par le sulfate de magnésium.

D'après Weidel, la picoline de l'huile animale de Dippel est un mélange de deux isomères α et β. Pour séparer ces deux bases, on transforme en sels de platine les portions qui passent à 130-136° et 138-145°. On purifie les chloroplatinates par cristallisation, avant de les décomposer.

Le premier fournit l'α-picoline, bouillant à 133°,9; le second, la β-picoline, qui bout à 141°,1.

Rappelons que le mélange des picolines de l'huile de Dippel a été soumis à l'oxydation par Dewar, qui a obtenu un acide dicarbopyridique, $C^{14}H^5AzO^8$, dont la formation est due évidemment à la présence d'une certaine quantité de lutidine, accompagné d'un acide monocarbopyridique, auquel il assigna la formule $C^{12}H^7AzO^4$, mais qui n'est autre chose qu'un acide nicotianique, $C^{12}H^5AzO^4$.

Zanoni a obtenu synthétiquement une picoline qu'il considère comme identique avec celle que Baeyer a préparée en partant de l'acroléine-ammoniaque. Contrairement à l'opinion de Weidel, qui admet que cette dernière est la γ-picoline, Heseckiel pense que les bases synthétiques de Zanoni et de Baeyer représentent la β-picoline.

Enfin, Otto Lange a préparé la γ-picoline en partant de l'iodométhylate de pyridine.

I

α-PICOLINE.

Syn. : *o-picoline.*

L'α-picoline du goudron animal bout à 133°,5 (Corr), à 132-133° (A. C.), à 130° (O. Lange). Sa densité à zéro est de 0,96,161, de 0,96,559 (O); à 10°, elle est égale à 0,95,275.

Oxydée par le permanganate de potassium, elle donne de l'acide picolique, $C^{12}H^5AzO^4$, isomérique avec l'acide nicotianique. Elle est dénuée de pouvoir rotatoire.

Le *chloroplatinate d'α-picoline*,

$$(C^{12}H^7Az.HCl)^2.Pt^2Cl^4 + H^2O^2,$$

cristallise en prismes jaunes, clinorhombiques, souvent modifiés sur l'angle *e* Il se dépose, dans l'acide chlorhydrique concentré, sous forme de prismes rouges, brillants, anhydres.

Récemment, Lange a décrit plusieurs sels de l'α-picoline.

II

β-PICOLINE.

Syn. : m-*picoline.*

On dissout 10 parties d'acétamide dans 32 parties de glycérine, et l'on ajoute peu à peu 25 parties d'anhydride phosphorique. Le mélange est ensuite chauffé pendant deux jours au bain de sable, dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant (Zanoni).

Lorsqu'on soumet l'acroléine-ammoniaque à la distillation, il passe une eau ammoniacale et un liquide basique, oléagineux. Baeyer a trouvé que le produit aqueux de la distillation renferme de la picoline en abondance. Pour séparer cette dernière, il suffit d'additionner le liquide de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, puis de potasse caustique en excès : la picoline se sépare et vient se réunir à la surface du liquide. Elle diffère fort peu, par l'ensemble de ses propriétés, de ses isomères, car Baeyer l'identifie avec la picoline d'Anderson, retirée de l'huile animale de Dippel ; mais Heseckiel, qui a repris le

travail de Zanoni et qui a préparé un grand nombre de sels, a constaté avec Hjortdahl que le chloroplatinate de cette base possède des angles qui ont la même valeur que ceux du chloroplatinate de β-picoline, déterminés par Groth.

Pour expliquer la formation de la picoline dans la distillation sèche des matières animales, Baeyer admet que les corps gras fournissent à une température élevée de l'acroléine, laquelle se convertit en picoline au contact de l'ammoniaque :

$$2C^6H^4O^2 + AzH^3 = C^{12}H^7Az + 2H^2O^2.$$

Quant à l'acroléine-ammoniaque, c'est un produit intermédiaire, formé de 2 molécules d'acroléine et d'une molécule d'ammoniaque, moins une molécule d'eau. S'il en est ainsi, la picoline est le résultat de deux réactions successives :

1° $$\underbrace{2C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + AzH^3 = H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^9AzO^2}_{\text{Acroléine-ammoniaque.}}$$

2° $$C^{12}H^9AzO^2 = H^2O^2 + C^{12}H^7Az.$$

Baeyer a encore obtenu synthétiquement la picoline en chauffant fortement le tribromure d'allyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque. Dans la première phase de la réaction, il se forme la dibromallylamine de Maxwell Simpson; dans la seconde, de la picoline :

1° $$\underbrace{2C^6H^5Br^3}_{\text{Tribromure d'allyle.}} + AzH^3 = \underbrace{4HBr + Az \left\{ \begin{matrix} (C^6H^4Br)^2 \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Dibromallylamine.}}$$

2° $$(C^6H^4Br)^2HAz = 2HBr + C^{12}H^7Az.$$

En s'appuyant sur cette synthèse, Baeyer donne à la picoline la formule atomique suivante :

$$C^6H^7Az = Az \left\langle \begin{matrix} C^3H^4 \\ C^3H^3 \end{matrix} \right\rangle$$

Le *chloroplatinate de β-picoline*,

$$C^{12}H^7Az.HCl.PtCl^2 + Aq,$$

cristallise en petits prismes monocliniques, dont la couleur rappelle celle du dichromate de potassium. Sa solution aqueuse, bouillie pendant longtemps, perd de l'acide chlorhydrique et fournit finalement un précipité granuleux, jaune, ayant pour formule, $C^{12}H^7Az,PtCl^2$. En évaporant la solution, elle laisse déposer des aiguilles jaunes du sel double

$$(C^{12}H^6Az.HCl.C^{12}H^7Az).Pt^2Cl^4.$$

Le *chloraurate*,

$$C^{12}H^7Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

cristallise en aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau.

La β-picoline ne paraît pas avoir été préparée à l'état de pureté par Baeyer, car il a obtenu un produit passant de 132° à 150°. D'après Zanoni, la β-picoline de synthèse bout à 144-146°; elle fournit à l'oxydation de l'acide nicotianique.

Heseckiel et Weidel ont avancé que la β-picoline était douée de pouvoir rotatoire, mais Landolt a reconnu que ce corps est inactif.

III

γ-PICOLINE.

Syn. : p-*picoline*.

La γ-picoline se prépare synthétiquement en partant de l'iodométhylate de pyridine, qu'on chauffe à 300° pendant une heure (Otto Lange).

Préparée par ce dernier moyen, la γ-picoline bout à 144-145°; sa densité à zéro est de 0,9708. Oxydée par le permanganate, elle engendre de l'acide isonicotianique, fusible à 307°.

Le *picrate* et le *chloraurate* sont cristallisables

Le *chloromercurate* a pour formule

$$C^{12}H^7Az.HCl.4HgCl.$$

Anderson, puis Ramsay ont étudié un certain nombre de dérivés de la picoline retirée du goudron ou *pinakoline*, celle-ci étant d'après Weidel un mélange des deux isomères α et β. Voici l'énumération de ces dérivés.

Le *chloromercurate*,

$$C^{12}H^7Az.HgCl,$$

se prépare en traitant la picoline par une solution concentrée de chlorure mercurique. Il est sous forme d'un précipité blanc, floconneux. Avec une solution étendue, on obtient après un certain temps des aiguilles soyeuses et radiées.

Il est soluble dans l'eau; mais, à la suite d'une ébullition prolongée, il finit par s'altérer. L'alcool le dissout aussi et l'abandonne à l'état cristallisé (Anderson).

Le *chloraurate*,

$$C^{12}H^7Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

est en fines aiguilles jaunes, solubles dans 20 parties d'eau bouillante.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{7}Az.HCl.PtCl^{2},$$

se prépare en ajoutant de la picoline à une solution de chlorure platinique, contenant un excès d'acide chlorhydrique. Par concentration, le sel se dépose en aiguilles orangées, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il cristallise en prismes clinorhombiques, solubles dans 4 parties d'eau bouillante, retenant une molécule d'eau de cristallisation (Baeyer).

Bouilli avec de l'eau pendant plusieurs jours, il se transforme en une poudre insoluble, jaune, constituant le *chlorure de platinopicolyl-ammonium*, $C^{12}H^{7}Az.PtCl^{2}$, en atomes

$$C^{12}H^{14}PtAz^{2}Cl^{4} = Az^{2}Cl^{2} \left\langle \begin{matrix} PtCl^{2} \\ (C^{6}H^{7})^{2} \end{matrix} \right.$$

Cette transformation s'effectue en quelques heures lorsqu'on ajoute un peu de picoline à la solution. En arrêtant l'opération avant que tout le sel soit modifié, on obtient un sel double, en grains cristallins, ayant pour formule

$$C^{12}H^{7}Az.HCl.PtCl^{2} + C^{12}H^{7}Az.PtCl^{2}.$$

Le *chlorhydrate de picoline*,

$$C^{12}H^{7}Az.HCl,$$

est en cristaux prismatiques, déliquescents, sublimables.

Le *bromhydrate*,

$$C^{12}H^{7}Az.HBr,$$

est en cristaux, fusibles à 187°.

Le *bromure*,

$$C^{12}H^{7}Az.HBr.Br^{2},$$

cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes, qui fondent à 85, en perdant du brome; à l'ébullition, la solution se dédouble en brome et en bromhydrate de picoline.

Le *bromure*,

$$C^{12}H^{7}Az.Br^{2},$$

s'obtient en ajoutant du brome dans une dissolution chloroformique de picoline. Il se dépose sous forme de petites aiguilles.

L'*iodhydrate ioduré*,

$$C^{12}H^{7}Az.HI.I^{2},$$

est en aiguilles brunes, fusibles à 79°, solubles dans l'alcool.

Le *chloroiodure*,

$$C^{12}H^{7}Az.Cl.I,$$

cristallise en aiguilles jaunes.

L'*azotate*,

$$C^{12}H^{7}Az\ AzO^{6}H,$$

s'obtient en grands prismes, lorsqu'on abandonne en vase clos sa solution avec un excès de sel solide.

Le *sulfate*,

$$C^{12}H^{7}Az.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en tables incolores, déliquescentes, insolubles dans l'éther. Le sel neutre n'est pas connu.

L'*oxalate*, est en prismes raccourcis, radiés, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *tartrate*,

$$(C^{12}H^{7}Az)^{2}.C^{4}H^{2}O^{8},$$

cristallise en longues aiguilles.

Le *platinocyanure*,

$$C^{12}H^{7}Az.C^{2}AzH.PtCy + 2H^{2}O^{2},$$

est en cristaux jaunes, solubles dans 83 parties d'eau, à la température de 10°.

L'*iodométhylate*,

$$C^{12}H^{7}Az.C^{2}H^{3}I,$$

cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, fusibles à 226.5-227°. Traité par l'oxyde d'argent, il fournit une *éthylpicoline*, décomposable par la chaleur (Ramsay).

L'*iodure*,

$$C^{12}H^{7}Az.C^{2}H^{3}I.I^{2},$$

est en tablettes d'un bleu foncé, fusibles à 129°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*iodéthylate*,

$$C^{12}H^{7}Az.C^{4}H^{5}I,$$

est en tablettes argentées, fusibles au-dessous de 100°, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, indécomposables par la potasse. Mise en liberté par l'oxyde

d'argent, la base correspondante est peu stable; elle se décompose à l'ébullition avec la potasse, en dégageant de l'éthylamine, fait qui a été contredit par Ramsay.

Le *chloraurate*,

$$C^{12}H^7Az.C^4H^5Cl.Au^2Cl^3,$$

cristallise en aiguilles jaune d'or.

Le *chlorométhylate*,

$$C^{12}H^7Az.C^2H^3Cl,$$

fournit un chloroplatinate qui a pour formule

$$C^{12}H^7Az.C^2H^3Cl.PtCl^2.$$

Ramsay a encore préparé les corps suivants :

Un *chloroplatinate* d'*allylpicoline*,

$$C^{12}H^7Az.C^6H^5Cl.PtCl^2;$$

Une *chloracétylpicoline*,

$$C^{12}H^7Az.C^4H^3ClO^2,$$

corps difficilement cristallisable, qui fond à 276° en se décomposant.

La *trichloropicoline*,

$$C^{12}H^4Cl^3Az,$$

préparée par Anderson en attaquant la picoline par un excès de chlore, aurait pour formule, d'après Ramsay, $(C^{12}H^6AzClO^2)^3.HCl$. Ce composé, soluble dans l'acide acétique, serait ramené à l'état de picoline par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique.

Dipicoline.

Formules { Équiv. . . $(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $(C^6H^7Az)^2$.

Anderson a donné le nom de *parapicoline* au dérivé polymérique qu'on obtient dans l'action du sodium sur la picoline. On chauffe la base, pendant plusieurs jours, avec le huitième ou le quart de son poids de sodium; il se forme une masse dure, d'un brun foncé, qui contient le métal à l'état de combinaison. L'eau la décompose avec production de soude et d'une huile épaisse; on lave cette dernière à l'eau et on la soumet à la distillation fractionnée, de manière à recueillir ce qui passe de 265 à 315°.

D'après Anderson, c'est une base jaune clair, dont le point d'ébullition n'est pas constant, ayant pour densité 1,077.

Suivant Ramsay, elle bout à 310-320° et sa densité est égale à 1,12.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, les essences et les huiles grasses. Son odeur, qui est empyreumatique, se rapproche de celle des portions les moins volatiles de l'huile animale de Dippel. Elle bleuit le tournesol rouge et se résinifie partiellement sous l'influence de l'acide azotique. Elle précipite le sulfate de cuivre en vert émeraude.

Ses sels, qui sont difficilement cristallisables, sont solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate* est sous forme d'une masse résineuse, très soluble.

Le *chloromercurate*, qui s'obtient au moyen du sublimé et d'une solution alcoolique, est un précipité blanchâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloraurate*, qui est jaune, amorphe, se décompose à l'ébullition dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{14}Az^2.2H^4Cl.Pt^2Cl^4,$$

est une poudre insoluble dans l'eau.

L'*iodométhylate*,

$$C^{24}H^{14}Az^2.(C^2H^3I)^2,$$

est une poudre jaune, assez soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fournit un *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{14}Az^2.(C^2H^3Cl)^2.PtCl^4,$$

et un iodure ayant pour formule $C^{24}H^{14}Az^2.(C^2H^3I)I^6$ (Ramsay).

Le *bromhydrate bromé*,

$$C^{24}H^{13}BrAz^2.2HBr,$$

se prépare au moyen de la dipicoline et de l'eau bromée (R.).

La *chloropicoline*,

$$C^{12}H^6ClAz,$$

a été obtenue par Ciamician et Dennstedt en faisant réagir le chloroforme sur la combinaison potassique de l'homopyrrol brut :

$$C^{10}H^6KAz + C^2HCl^3 = KCl + HCl + C^{12}H^6ClAz.$$

C'est une base forte, liquide, bouillant à 160-170°, dont le chloroplatinate, qui est en cristaux d'un rouge orangé, a pour formule $C^{12}H^{6}ClAz,HCl,PtCl^{2}$.

Hexahydrure de β-picoline.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{13}Az$. / Atom. . . $C^{6}H^{13}Az$. }

Syn. : β-*Pipécoline.*

En réduisant la β-picoline par le sodium, en présence de l'alcool, Hesekiel a obtenu un hexahydrure, bouillant à 124-126°, ayant à zéro une densité égale à 0.8698. Cette base donne un picrate, des sels doubles de cadmium, d'or, de platine.

Hofmann a obtenu une *dihydropicoline* en distillant l'iodométhylate de pyridine avec la potasse caustique. Il admet que, dans cette réaction, il y a dégagement d'hydrogène, tandis que l'hydrogène de l'hydrate se porte sur le reste pyridique dont il remplace l'iode :

$$C^{10}H^{5}Az.C^{2}H^{3}I + KHO^{2} = O^{2} + KI + C^{10}H^{5}Az.C^{2}H^{3}.H.$$

Les propriétés de cette nouvelle base diffèrent notablement de celles des picolines.

Action physiologique. — L'action des picolines sur l'organisme a été étudiée par plusieurs savants, notamment par Mackendrick, Œschner de Coninck, Pinet, Marcus.

D'après Mackendrick, les sels de picoline exercent une action peu marquée sur l'organisme, tandis que la dipicoline est un poison violent. L'auteur néglige d'indiquer la provenance de la picoline sur laquelle il a expérimenté.

Suivant Œschner de Coninck et Pinet, la picoline du goudron de houille est un liquide très corrosif, dont les injections hypodermiques provoquent une vive irritation locale; ses vapeurs sont dangereuses à respirer et engourdissent rapidement les animaux qui y sont exposés. Les injections intraveineuses chez le chien déterminent une abondante salivation, due à une action sur le système nerveux central et non à une action spéciale sur les glandes salivaires.

En affaiblissant l'excitabilité des centres nerveux, la picoline du goudron se comporte donc comme un poison du système nerveux; d'ailleurs, elle arrête le développement des bactéries dans une solution au $\frac{1}{50}$ (Pinet et Marcus); mais une solution au $\frac{1}{100}$ est sans action pour arrêter la putréfaction de la viande.

III

LUTIDINES.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az$.
Atom. . . C^7H^9Az.

Historique.

Les lutidines sont des bases pyridiques qui répondent à la formule $C^{14}H^9Az$, isomériques par conséquent avec les toluidines.

Il existe plusieurs bases répondant à cette formule, mais on ne connaît guère actuellement avec certitude que les deux isomères α et β.

En suivant la méthode de Hantzsche, c'est-à-dire en faisant réagir l'éther acétylacétique sur les combinaisons des aldéhydes avec l'ammoniaque, Epstein a obtenu une lutidine de synthèse bouillant à 145-146°. Le sel de platine fond à 216°, celui d'or à 119°, le picrate à 161°, le chromate à 192°. L'oxydation fournit de l'acide isocinchoméronique.

L'histoire des lutidines est encore très incomplète.

L'*α-lutidine* a été trouvée en 1850 dans l'huile animale de Dippel. Une base identique ou très rapprochée, bouillant à 154°, a été extraite par Thénius du goudron de houille, en 1862. Dès l'année 1855, dans ses recherches sur les bases solubles obtenues dans la distillation de la cinchonine, Greville Williams a signalé la présence d'une lutidine, qu'il ne distingue pas de celle d'Anderson, mais qui est surtout constituée par la β-lutidine.

En 1881, Œschner de Coninck a trouvé dans la quinoléine brute, dérivée de la cinchonine, une petite quantité d'une base qui paraît identique avec l'α-lutidine, tandis que la fraction qui passe à 160-166°, indiquée par Williams, est un mélange de deux isomères α et β. D'autre part, d'après Scichilone et Magnanini, on obtient un produit qui paraît être la β-lutidine, lorsqu'on soumet à la distillation la strychnine avec la poudre de zinc[1].

Dans la distillation de la tourbe d'Islande (Church et Oven), dans celle des schistes bitumineux de Dorsetshire (G. Greville), on rencontre de nombreuses bases pyridiques, notamment des lutidines, mais elles n'ont pas été suffisamment étudiées pour être caractérisées.

Vohl, Eulemburg et Lebon admettent la présence de la lutidine dans la fumée de tabac; Cahours et Étard ont signalé cette base parmi les produits de la distillation sèche de la nicotine.

En étudiant l'huile animale de Dippel, Ladenburg et Roth ont signalé la présence d'une lutidine dans la fraction bouillant à 174-176°. Ils ont indiqué ses propriétés et décrit quelques-uns de ses sels. Quant à leur α-γ-lutidine, bouil-

1. *Gazz. ch. ital.*, t. XII, p. 444; 1882.

lant à 156°, elle paraît identique avec l'une des lutidines préparées synthétiquement par Hantzsch : elle fournit à l'oxydation un acide dicarbopyridique, probablement identique avec l'acide dicarboné de Bœttinger.

Il reste donc beaucoup d'incertitude sur les lutidines actuellement connues.

I

α-LUTIDINE.

L'α-lutidine bout à 154° et sa densité à 0 est de 0,9647 (Anderson).

D'après Richard, elle bout à 156°,5 et sa densité à zéro est égale à 0,9377.

Suivant Roth et Ladenburg, elle bout à 157°, et sa densité à 0 est de 0,9303.

Elle exige environ quatre fois son volume d'eau pour se dissoudre. Chose remarquable, elle est plus soluble à froid qu'à chaud. Son odeur est forte, caractéristique. La plupart de ses sels sont très solubles ; il faut en excepter le picrate et chloromercurate.

Le *chloroplatinate d'α-lutidine*,

$$C^{14}H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en tables rectangulaires, plus ou moins enchevêtrées, solubles dans l'eau froide, davantage encore dans l'eau bouillante ou chargée d'acide chlorhydrique. La solution aqueuse est précipitée par l'alcool et par l'éther ; l'ébullition ne la modifie que lentement pour donner un sel modifié, conformément à la loi d'Anderson.

Le *chloroplatinite*, qu'on prépare avec le chlorure platineux, a pour formule $C^{14}H^9Az.PtCl$.

Le *chloropalladite*,

$$C^{14}H^9Az.HCl.PdCl,$$

s'obtient en additionnant de chlorure palladeux une solution chlorhydrique de la base. Par l'action prolongée d'une température à 100°, la solution donne d'abord le sel double

$$C^{14}H^9Az.HCl.PdCl + C^{14}H^9Az.PdCl,$$

puis le *sel modifié*

$$C^{14}H^9Az.PdCl,$$

qu'on forme d'ailleurs directement en traitant la base libre par le chlorure palladeux.

Le *chloraurate*,

$$C^{14}H^9Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

se précipite immédiatement lorsqu'on mélange des solutions de chlorhydrate

et de chlorure d'or. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sel correspondant de la β-lutidine.

Le *chloromercurate*,

$$C^{14}H^{9}Az.HgCl,$$

est un précipité blanc, volumineux, qui prend naissance dans des solutions moyennement concentrées de base et de sublimé. Avec des liqueurs étendues, on observe la formation de cristaux radiés, que l'eau bouillante dissout et décompose partiellement. Il est assez soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement sans altération.

Le *picrate* est en longues aiguilles jaunes, peu solubles.

A l'oxydation, l'α-lutidine fournit un acide pyridine-dicarboné, $C^{14}H^{5}AzO^{8}$, fusible à 235°.

L'hydrogène naissant la convertit en un hexahydrure, l'*α-lupétidine*, $C^{14}H^{15}Az$, qui donne des sels cristallisés (Ladenburg et Roth).

II

β-LUTIDINE.

Syn. : *Cincholutidine.*

La β-lutidine est un liquide incolore, mobile, réfringent, hygroscopique, doué d'une saveur brûlante et d'une odeur forte, désagréable.

A la lumière et au contact de l'air, elle se colore rapidement en jaune.

Elle bout à 165-166° sous une pression de 0,763 (non corr.), à 167-168° (corr.) sous la pression de 0,769 (Œ. de C.); à 166° (Boutlerow et Wischnegradski) ; sa densité à zéro est de 0,95935 (Œ. de C.). Bien qu'elle distille sans décomposition, on observe ordinairement qu'à la fin de l'opération il reste dans le ballon un produit épais, foncé, sans doute dû à une polymérisation ; car cette base se polymérise au contact du sodium, à la manière de son homologue inférieur.

Elle exige environ 25 parties d'eau pour se dissoudre et sa solubilité ne paraît pas augmenter par la chaleur; elle est soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Toutes ces solutions sont des poisons violents, dont la toxicité paraît se rapprocher de celle de la cicutine.

Wischnegradski, en la soumettant à l'action de l'alcool et du sodium, dit avoir obtenu une *hexahydrolutidine*, possédant les caractères d'une base secondaire.

En distillant sur une lessive concentrée de potasse la combinaison de pyridine et d'iodure d'éthyle, Hofmann a obtenu un corps $C^{14}H^{11}Az$, l'*hydrolutidine*, qui bout à 148° et qui possède une odeur piquante.

D'après Œschner de Coninck, on ne parvient pas à hydrogéner la lutidine : 1° avec le phosphore et l'acide iodhydrique ; 2° en présence d'un grand excès

d'acide iodhydrique fumant, à 130-140° ; 3° avec le même acide et la tournure de cuivre.

Lorsqu'on soumet la β-lutidine à une oxydation brusque, au moyen d'une solution bouillante d'acide chromique, il se forme de l'acide nicotianique, $C^{12}H^5AzO^4$ (B. et W.). Avec une solution froide et très étendue de permanganate de potassium, il ne s'est pas formé davantage d'acide dicarboné, isomérique ou identique avec les acides dicarbopyridiques déjà connus. On obtient encore, dans cette oxydation ménagée, de l'acide nicotianique, accompagné d'une petite quantité d'acide formique (Œ. de C.) :

$$C^{14}H^9Az + 5O^2 = C^2H^2O^4 + H^2O^2 + C^{12}H^5AzO^4.$$

En oxydant, par le permanganate, le mélange de lutidines contenues dans les portions de l'huile animale de Dippel passant de 150° à 170°, Weidel et Herzig ont isolé 5 produits : deux acides dicarbopyridiques, trois acides monocarbonés, ainsi qu'une petite quantité d'un acide, $C^{14}H^7AzO^4$, fusible à 269°.

La formation des deux acides dicarbopyridiques, les acides lutidique et isocinchoméronique, rend probable l'existence de deux lutidines dans l'huile aminale de Dippel, probablement deux diméthylpyridines.

La β-lutidine de la cinchonine, fournissant par oxydation le même acide monocarboné, est probablement une *éthylpyridine*, s'oxydant à la manière de l'éthylbenzine :

$$C^{16}H^{10} + 6O^2 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

Quant à la lutidine trouvée par Thénius dans le goudron de houille, elle n'a pas été oxydée. Il en est de même de celles qui proviennent de la tourbe d'Islande et des schistes du Dorsethshire.

Les sels de β-lutidine sont, en général, solubles dans l'eau et cristallisables.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^9Az.HCl,$$

est en petits cristaux blancs, lamelleux, déliquescents.

Le *bromhydrate* possède les mêmes propriétés. Il est cependant moins déliquescent que le chlorhydrate, qui se liquéfie rapidement au contact de l'air.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en belles paillettes, d'un rouge orangé. Il est beaucoup plus rapidement modifié par l'eau bouillante que le chloroplatinate de l'α-lutidine.

Le *sel modifié*, qui prend alors naissance, constitue des paillettes d'un jaune clair, ayant pour formule :

$$C^{14}H^9Az.PtCl^2.$$

Le chlorure platinique sec donne avec la β-lutidine une poudre amorphe, d'un brun pâle, ayant pour formule

$$C^{14}H^9Az,PtCl^2.$$

On obtient la même combinaison, ou une combinaison isomérique, lorsqu'on traite par le chlore le corps qui résulte de l'union de la base avec le chlorure platineux.

Le *chloropalladite* s'obtient comme l'isomère correspondant α; il subit les mêmes transformations, et le *sel modifié* se prépare également au moyen de la base libre et du chlorure palladeux.

Le *chloraurate*,

$$C^{14}H^9Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

cristallise en belles paillettes d'un jaune vif, peu solubles. L'eau bouillante l'altère à la manière des chloroplatinates pyridiques (Œ. de C.).

Le *sulfate cuivrique*,

$$C^{14}H^9Az.S^2Cu^2O^8 + 2H^2O^2,$$

est un précipité verdâtre, abondant, qui prend naissance lorsqu'on verse de la β-lutidine dans une solution de sulfate de cuivre. Il se dissout dans un excès de base, en formant un soluté d'un bleu intense.

L'*argentonitrate* a pour formule

$$(C^{14}H^9Az)^3.AzO^6Ag.$$

Le *picrate* cristallise en aiguilles jaunes.

Le *chlorure double d'uranyle*,

$$2(C^{14}H^9Az.HCl).Ur^4O^4Cl^2,$$

est un sel double cristallisable.

Le *sulfate double d'uranyle* a pour formule

$$2(C^{14}H^9Az.S^2H^2O^8).Ur^4O^4(S^2O^8).$$

L'acide monochloracétique s'unit intégralement à la β-lutidine, à la température de 100°, pour donner le composé $C^{18}H^{12}ClO^4$, en atomes

$$C^9H^{12}ClO^2 = C^7H^9Az \left\langle \begin{matrix} CH^2 \\ O \end{matrix} \right\rangle CO,HCl.$$

Ce corps se présente sous forme de cristaux déliquescents, fusibles à 162°,5. Il donne des sels cristallisés, avec les chlorures d'or et de platine (Pictet).

Comme l'α-lutidine, la β-lutidine s'unit aisément à l'iodure d'éthyle pour engendrer de l'iodure de *β-éthyl-lutidine* $C^4H^5I,C^{14}H^9Az$.

Le *chloroplatinate d'éthyl-lutidine*

$$C^{18}H^{13}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en beaux cristaux orangés, que l'eau bouillante réduit facilement, avec dépôt de platine métallique.

L'*iodure de β-méthyl-lutidine,*

$$C^{14}H^9Az.C^2H^3I,$$

cristallise en fines aiguilles incolores, assez altérables à l'air et à la lumière.

β-*hydrolutidine.*

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^{15}Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^7H^{15}Az. \end{cases}$$

Corps obtenu par Wischnegradski en traitant la β-lutidine par l'amalgame de sodium, en présence de l'alcool.

Elle se combine à l'iodure d'éthyle pour former un iodure $C^{14}H^9Az.C^4H^5I$, dont la base libre, l'éthylhydrolutidine, bout à 175°. Cet iodure est indécomposable par la potasse.

III

γ-LUTIDINE.

Elle est contenue dans la portion du goudron de houille qui passe de 150° à 160° (Œchsner de Coninck). On purifie cette fraction en la traitant par de l'acide chlorhydrique en excès; on épuise la solution limpide par l'éther, on la décompose par une lessive de potasse concentrée et on agite avec l'éther; on sèche la lessive sur la potasse caustique et on la distille. Il est bon de répéter ce traitement deux ou trois fois, et de distiller finalement par fractionnement. On isole ainsi une base, qui bout exactement à 153°5-154°5 (non corr.) sous la pression de 764^{mm}.

A l'état de pureté, cette lutidine du goudron de houille est un liquide incolore, mobile, réfringent; son odeur est âcre et pénétrante; ses vapeurs provoquent des céphalalgies violentes.

Exposée à l'air, elle absorbe lentement la vapeur d'eau, mais sous forme d'hydrates définis, car la proportion d'eau dissoute augmente graduellement.

Elle est d'ailleurs soluble en toute proportion dans l'eau, caractère qui la distingue nettement de l'isomère β.

Oxydée par le permanganate de potassium, elle fournit un acide monocarbopyridique fusible à 308°, présentant les caractères de l'acide isonicotianique de Weidel et Herzig.

Elle s'unit à l'iodure d'éthyle, mais beaucoup plus lentement que son isomère β.

4 grammes de γ-lutidine sont-ils mélangés à 5gr,84 d'iodure d'éthyle pur, la combinaison n'est totale qu'au bout de 30 heures, à une température de 26°.

Dans les mêmes conditions, 4 grammes de β-lutidine se combinent à l'iodure d'éthyle en 4 heures seulement.

Lorsqu'on ajoute à la γ-lutidine le quart de son poids de sodium, le mélange s'épaissit lentement, prend une teinte rougeâtre ; en agitant la fiole, au bout de 5 jours, on voit apparaître sur les parois une coloration d'un bleu foncé ; au bout de 7 à 8 jours, le tout se prend en masse. Épuisée par l'éther anhydre, cette masse abandonne au véhicule un liquide épais, oléagineux, plus dense que l'eau, bouillant à une haute température ; on le traite par l'eau, avec précaution, car la réaction est énergique : le liquide huileux, qui vient se rassembler à la surface, est lavé successivement à l'eau pure, puis à l'eau aiguisée d'acide acétique ; on dessèche et on rectifie. C'est la γ-dilutidine d'Œchsner de Coninck.

On prépare d'une manière analogue l'*α-dipicoline* et la *β-dilutidine*.

Le *chloroplatinate de γ-lutidine* subit la réaction d'Anderson : il y a formation d'un sel double, puis d'un sel totalement modifié, à peine soluble, pouvant servir à doser la base avec une grande exactitude.

En résumé, le goudron de houille renferme une γ-lutidine qui est une éthylpyridine, d'après les résultats qu'elle fournit à l'oxydation. Elle est probablement identique avec la γ-éthylpyridine de Ladenburg et avec l'une des lutidines de l'huile de Dippel, celle qui fournit par oxydation de l'acide nicotianique.

IV

LUTIDINE DE SYNTHÈSE.

Lorsqu'on fait réagir une molécule d'éther éthylacétique sur deux molécules d'aldéhyde et une molécule d'aldéhyde-ammoniaque, d'après la méthode générale de synthèse de Hantzsch, on obtient un éther lutidine-monocarboné, $C^4H^4(C^{16}H^9AzO^4)$, en atomes

$$C^5Az \begin{cases} \diagup (CH^3)^2 \\ - CO.OC^2H^5 \\ \diagdown H^2 \end{cases}$$

Saponifié par la potasse, cet éther fournit l'acide correspondant, qui engendre des sels bien définis. Distillé avec un excès de chaux, il perd une molécule

d'acide carbonique et se transforme en une lutidine, qui bout à 156°-157° :

$$C^{16}H^{9}AzO^{4} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{9}Az.$$

Le permanganate de potassium le transforme en *acide pyridine-tricarboné*, donnant des sels cristallisés avec le baryum, le calcium, l'argent et le cuivre.

A la température de 180°, cet acide perd une molécule d'acide carbonique et donne de l'acide cinchoméronique, fusible vers 250° (Michael).

IV

COLLIDINES.

Formules { Equiv. . . $C^{16}H^{11}Az$. / Atom. . . $C^{8}H^{11}Az$. }

La première collidine a été découverte en 1850 par Anderson, dans les portions de l'huile animale qui passent à 171°-174°. La seconde, l'aldéhydine, a été obtenue en 1868, par Baeyer et Ador, en chauffant avec de l'urée l'aldéhyde-ammonium.

Deux ans après, Kraemer a préparé une collidine, qui paraît identique avec la précédente, en chauffant à 100° le chlorure d'éthylidène ou chlorure d'éthyle chloré avec l'ammoniaque alcoolique; le même corps a été obtenu par Wurtz en distillant l'aldol-ammoniaque, et par Durkopf en faisant réagir l'ammoniaque sur l'aldéhyde ordinaire.

Une collidine, différente des précédentes, prend naissance avec d'autres bases pyridiques, dans la décomposition par la potasse de certaines bases organiques naturelles (G. Greville).

Vohl et Eulemburg ont rencontré la collidine, avec d'autres bases pyridiques, dans les produits condensables de la fumée de tabac ; Cahours et Étard, parmi les produits de décomposition de la nicotine.

La théorie fait prévoir l'existence d'un grand nombre de collidines isomériques. En effet, outre les trois collidines résultant d'une isomérie de position, on conçoit que la pyridine puisse s'unir à un groupe propylique ou isopropylique, ou à la fois à un groupe éthylique et à un groupe méthylique. Des vingt-deux collidines prévues par la théorie, on ne connaît actuellement avec certitude que les trois suivantes : l'α-collidine, la β-collidine et l'aldéhyde-collidine ou aldéhydine.

Hantzsch a obtenu une collidine de synthèse en faisant réagir l'aldéhyde-ammoniaque sur l'éther éthylacétique, en présence du chlorure de zinc. Il se forme un composé qui fond à 131° et qui bout vers 310°, ayant pour formule $C^{28}H^{21}AzO^{8}$:

$$2C^{12}H^{10}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{2}AzH^{3} = 3H^{2}O^{2} + C^{28}H^{21}AzO^{8};$$

Oxydé par l'acide azoteux, ce composé fournit un acide collidine-dicarboné, $C^{20}H^{11}AzO^{8}$, qu'un excès de chaux transforme en collidine :

$$C^{20}H^{11}AzO^{8} = 2C^{2}O^{4} + C^{16}H^{11}Az.$$

La réaction de l'aldéhyde sur l'acétone fournit un mélange de bases passant de 150° à 360°, mélange qui renferme une certaine quantité de collidine.

I

α-COLLIDINE.

C'est la collidine de l'huile animale de Dippel, des schistes bitumineux et de la tourbe d'Islande.

Elle bout à 179° et sa densité est égale à 0.921 (Anderson); d'après Richard, elle bout à 179°-180 et sa densité à zéro est de 0.9291. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; son odeur est forte, non désagréable, aromatique. Les sels, solubles dans l'eau et dans l'alcool, se présentent le plus souvent sous forme d'une masse gommeuse.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est en aiguilles ou en prismes d'un jaune orangé (Anderson).

Toutefois, d'après Richard, le chloroplatinate de la base retirée du goudron d'os est un précipité visqueux, incristallisable, d'un jaune brun, insoluble dans l'eau et dans les acides, alors que les chloroplatinates des bases dérivées de la cinchonine, de l'aldol-ammoniaque et de l'aldéhydine de Baeyer, pour 1 centimètre cube d'eau à 60°, ont donné les solubilités suivantes :

Chloroplatinate de la base dérivée de la cinchonine. . . .	0gr,021
— — de l'aldol-ammoniaque.	0, 050
— de l'aldéhydine de Baeyer.	0, 050

Sous le rapport de la solubilité de son chloroplatinate, la collidine de l'huile animale de Dippel se distingue donc nettement de toutes les autres collidines actuellement connues (Richard).

La collidine du goudron s'unit aisément à l'iodure d'éthyle pour former *un iodéthylate* ayant pour formule

$$C^{16}H^{11}Az.C^{4}H^{5}I.$$

Le *chloroplatinate d'oxéthyl-α-collidine*,

$$C^{20}H^{16}AzO^{2}Cl.PtCl^{2},$$

se prépare en chauffant pendant quelques heures l'α-collidine avec la chlor-

hydrine éthylénique, dans le rapport des poids moléculaires; on enlève par l'éther l'excès des corps réagissants, on ajoute au chlorhydrate, concentré par évaporation, du chlorure de platine et de l'alcool (Wurtz).

Il est en cristaux jaune-orangé; sa solution aqueuse se colore à chaud et se décompose à l'ébullition; décomposée alors par l'hydrogène sulfuré, elle fournit, par évaporation au bain-marie et après filtration, un liquide brun, qui laisse déposer lentement des cristaux d'un rouge brunâtre. En les reprenant par l'alcool chaud, dans lequel ils sont peu solubles, ils se déposent en écailles brillantes, ayant pour formule $C^{20}H^{15}AzO^{2}Cl.PtCl^{2}$:

$$C^{20}H^{16}AzO^{2}Cl.PtCl^{2} = HCl + C^{20}H^{15}AzO^{2}.PtCl^{2}.$$

Le *chlorure d'oxéthyl-α-collidine* donne avec le chlorure d'or un liquide oléagineux jaune foncé, qui se prend en cristaux ayant pour composition

$$C^{20}H^{16}AzO^{2}Cl.Au^{2}Cl^{3}.$$

II

β-COLLIDINE.

Elle a été obtenue par G. Greville en distillant la cinchonine avec un alcali. Œschner de Coninck distille une partie de cinchonine avec 3 parties de potasse caustique, ce qui fournit un produit huileux, basique, d'où l'on extrait plusieurs bases au moyen de nombreux fractionnements, bases pyridiques qui sont isomériques avec celles du goudron de houille.

La β-collidine est hygroscopique, à peine soluble dans l'eau. Elle bout à 195°-196°, sous la pression de 753mm,5 ; sa densité à zéro est égale à 0,96562 : sa densité de vapeur, déterminée par le procédé de V. Meyer, est de 4,25 (Théorie : 4,19).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est une poudre cristalline, d'un rouge orangé. Bouillie avec de l'eau, elle se transforme en un *sel modifié*, qui se présente sous la forme d'une poudre jaune, cristalline (Œ. de C.) ayant pour formule $C^{16}H^{11}Az.PtCl^{2}$, en atomes

$$\left.\begin{matrix} PtCl^{2} \\ (C^{8}H^{11}) \end{matrix}\right\} Az^{2}Cl^{2}.$$

Soumise à l'oxydation, la β-collidine, dérivée de la cinchonine et de la brucine, fournit l'*acide homonicotianique*, $C^{14}H^{7}AzO^{4}$, fusible à 210-211°; cet acide, oxydé à son tour, fournit un acide dicarboné, fusible à 151-152° (Œ. de C.).

III

ALDÉHYDE-COLLIDINE.

Syn. : *aldéhydine.*

Elle a été préparée, en 1868, par Baeyer et Ador, en chauffant à 120-130° l'aldéhyde-ammoniaque avec de l'urée ; il est bon, pour augmenter le rendement, d'opérer en présence de l'acétate d'ammonium. Elle se forme d'après l'équation suivante :

$$4C^4H^4O^2.AzH^3 = 3AzH^3 + 4H^2O^2 + C^{16}H^{11}Az.$$

D'après Kraemer et Pinner, elle existe en très minimes proportions, combinée à l'acide acétique, dans l'alcool brut, en compagnie de l'aldéhyde, de l'acétal, des alcools propylique et butylique, etc,

Lorsqu'on chauffe à 160° le chlorure d'éthylidène avec de l'alcool ammoniacal, il se forme une base oléagineuse, bouillant à 180-182°, qui représente, avec le sel ammoniac, le seul produit de la réaction. Kraemer admet que le chlorure se polymérise, perd de l'acide chlorhydrique et engendre un trichlorure $C^{16}H^{11}Cl^3$, que l'ammoniaque transforme en aldéhydine :

$$4C^4H^4Cl^2 = 5HCl + C^{16}H^{11}Cl^3.$$
$$C^{16}H^{11}Cl^3 + AzH^3 = 3HCl + C^{16}H^{11}Az.$$

Suivant Tawildarow, la même réaction s'observe avec le bromure d'éthylidène.

D'après Wurtz, elle prend naissance, à côté d'autres produits basiques, lorsqu'on distille l'aldol-ammoniaque dans un courant de gaz ammoniaque :

$$2(C^8H^8O^4.AzH^3) = 4H^2O^2 + AzH^3 + C^{16}H^{11}Az.$$

L'aldéhydine est un liquide doué d'une odeur aromatique, bouillant à 179° (Richard), à 180°-182° (K). Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique, insoluble dans les acides étendus. Elle donne des fumées blanches au contact de l'acide chlorhydrique. Suivant Ludimar Hermann, elle n'est que faiblement toxique et elle agit surtout comme stupéfiant.

Oxydée par un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique, elle fournit de l'acide *picoline-dicarbonique*, réaction qui permet d'envisager l'aldéhydine comme une triméthylpyridine (Wyschnegradsky). Elle s'unit directement au brome pour engendrer un composé huileux. Chauffée à 140° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, elle fournit des prismes bleuâtres, dont l'analyse conduit à la formule $C^{16}H^{14}AzI^3$, corps que la chaleur décompose en régénérant de la collidine (Ladenburg).

Soumise à l'oxydation, l'aldéhydine dérivée de l'aldéhyde, donne de l'acide picoline-monocarboné,

$$C^{14}H^7AzO^4,$$

fusible à 207°, avec lequel on a préparé un chlorhydrate, un chloroplatinate et un chloraurate (Durkopf).

Oxydé à son tour au moyen du permanganate de potassium, ce corps se transforme en acide cinchoméronique, fusible à 256-257° :

$$C^{14}H^7AzO^4 + 3O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^5AzO^8.$$

L'aldéhydine se combine aux acides pour former des sels solubles, difficilement cristallisables.

Le *picrate* est caractéristique : il cristallise dans l'eau chaude en tablettes quadrangulaires, peu solubles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en aiguilles rouge-orange, ou en prismes à 3 pans. Il est très stable, car il ne se décompose pas sensiblement dans l'eau, après deux jours d'ébullition.

Le chloraurate,

$$C^{16}H^{11}Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

est en tables jaunes, assez solubles dans l'eau, qui commencent à se ramollir vers 65° et fondant à 69-71° (Herzig).

L'*iodéthylate*,

$$C^{16}H^{11}Az,C^4H^5I,$$

cristallise en aiguilles rhombiques, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool (Baeyer et Ador).

L'aldéhydine s'unit à 100° avec la chlorhydrine éthylénique, pour former un chlorure,

$$C^{20}H^{16}AzO^2Cl,$$

dont le chloroplatinate se présente sous forme de magnifiques cristaux orangés. Décomposé par l'eau et l'oxyde d'argent, ce chlorure donne une base puissante, soluble dans l'eau, attirant l'acide carbonique de l'air.

Ce *chloroplatinate d'oxéthylaldéhydine*, en atomes,

$$\left(C^8H^{11}Az \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O.C^2H^5}{\diagdown Cl}\right)^2.Pt^2Cl^4.$$

se prépare en faisant un mélange équimoléculaire de base et de chlorhydrine éthylénique; on ajoute un poids d'eau égal au poids de l'aldéhydine, et on chauffe pendant plusieurs jours à 100°, en tubes scellés, jusqu'à ce que tout le liquide oléagineux ait disparu. On enlève par l'éther l'excès des corps réagis-

sants, puis on ajoute de l'alcool et du chlorure platinique au chlorhydrate concentré par évaporation (Wurtz).

Ce chloroplatinate est assez soluble dans l'eau chaude ; il donne par l'acide sulfhydrique un chlorure, dont la solution est incolore et incristallisable (Wurtz).

Hexahydrure d'aldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{17}Az$.
Atom. . . $C^{8}H^{17}Az$.

Lorsqu'on traite l'aldéhydine, dissoute dans l'alcool absolu, par le sodium, elle fixe trois molécules d'hydrogène pour former un hexahydrure :

$$C^{16}H^{11}Az + 3H^2 = C^{16}H^{17}Az.$$

Cette base, qui est isomérique avec la cicutine, bout vers 160° (Dürkopf).

Elle s'unit à l'acide acétique pour former le composé

$$C^4H^2O^2(C^{16}H^{17}Az),$$

liquide neutre, bouillant à 154°, ayant pour densité 0,9787 à zéro.

Avec l'iodure de méthyle, on obtient un iodure,

$$C^{16}H^{16}(C^2H^3).C^2H^3I,$$

que la potasse transforme en *méthylhexahydrure de β-picoline,*

$$C^2H^2(C^{16}H^{17}Az).$$

Ce dérivé méthylé bout à 164-165°; sa densité est égale à 0,8519. Il donne naissance à des sels simples et à des sels doubles bien cristallisés.

Par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure, Dürkopf a préparé l'hydrate correspondant,

$$C^{16}H^{16}(C^2H^3)Az.C^2H^3N.HO,$$

hydrate qui se scinde à la distillation en eau et en une *base diméthylée,*

$$(C^2H^2)^2(C^{16}H^{17}Az),$$

qui bout à 171-173° et qui forme des sels bien définis.

IV

PARACOLLIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az$. / Atom. . . $C^{8}H^{11}Az$.

Base qui prend naissance à côté de l'aldéhydine, suivant Baeyer et Ador, lorsqu'on soumet l'aldéhyde-ammoniaque à l'action de la chaleur.

Elle possède une odeur aromatique, bout à 220-230° et réduit les sels d'argent, avec dépôt métallique. Ses sels cristallisent, difficilement. Le sel platinique, par exemple, est sous forme d'une masse résineuse.

Hydrocollidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{13}Az$. / Atom. . . $C^{8}H^{13}Az$.

Vers son point d'ébullition, la nicotine dissout une certaine quantité de sélénium, qui se dépose par le refroidissement ; mais en chauffant pendant longtemps au réfrigérant ascendant, vers 242° il se dégage de l'acide sélénhydrique et de l'ammoniaque, tandis que du sélénhydrate d'ammonium tend à obstruer le tube du réfrigérant. Lorsqu'il ne se dégage plus de sélénhydrates, on arrête l'opération, on ajoute un excès de soude caustique et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le produit condensé, soumis à la distillation fractionnée, donne un alcaloïde qui présente la composition d'une hydrocollidine.

L'hydrocollidine est un liquide incolore, d'une odeur aromatique pénétrante, bouillant à 205°; elle est insoluble dans l'eau, moins dense que ce liquide.

Le *chloroplatinate d'hydrocollidine*,

$$C^{16}H^{13}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est un précipité jaune orangé, cristallin, soluble dans l'eau bouillante.

Le *chloraurate*,

$$C^{16}H^{13}Az.HCl.Au^{2}Cl^{3},$$

est un précipité jaune, fusible dans l'eau chaude et soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en feuilles cristallines (Cahours et Etard).

A côté des collidines, viennent prendre place des bases qui en diffèrent par deux équivalents d'oxygène en plus :

1° L'*éthoxylaniline*,

$$C^{16}H^{11}AzO^2,$$

qui résulte de la combinaison directe de l'oxyde d'éthylène avec l'aniline (Voy. p. 398).

2° L'*anisamine*,

$$C^{16}H^{11}AzO^2,$$

en atomes,

$$C^8H^{11}AzO = C^8H^9O.AzH^2,$$

se prépare avec le chlorure anisique $C^{16}H^9O^2Cl$, qu'on laisse pendant vingt-quatre heures en contact avec une solution alcoolique et concentrée d'ammoniaque. Il se précipite du chlorure d'ammonium, on filtre et on évapore ; le résidu, lavé à l'éther, est dissous dans l'eau bouillante : le chlorhydrate de l'amine secondaire est peu soluble à froid et se précipite en premier lieu.

C'est une base forte, qui cristallise en petites aiguilles, fusibles au-dessus de 100°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{11}AzO^2,HCl.PtCl^2,$$

est en petites lamelles, d'un jaune d'or (Cannizzaro).

L'amine secondaire, $AzH(C^{16}H^9O^2)^2$, est en cristaux aplatis, fusibles à 32-33°.

3° L'*éthyloxyphénylamine*,

$$C^{16}H^{11}AzO^2,$$

en atomes :

$$C^8H^{11}AzO = OH.C^6H^4.C^2H^4(AzH^2),$$

composé obtenu, en 1865, par Schmitt et Nasse, en chauffant au bain d'huile la tyrosine, jusqu'à 270°. En opérant sur de petites quantités, la tyrosine fond, se boursoufle et donne un précipité blanc. La solution aqueuse de ce sublimé est alcaline ; neutralisée par l'acide chlorhydrique, elle forme un sel cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau et dans l'alcool, et qui donne avec le chlorure platinique une belle combinaison cristalline.

Le *sulfate*, qui est peu soluble, cristallise en longues aiguilles incolores.

L'*azotate* et l'*acétate* sont également cristallisables.

Quant à la base elle-même, elle est peu stable et difficile à isoler à l'état de pureté.

Le *chlorhydrate* a donné à l'analyse des chiffres qui répondent à la formule

$$C^{16}H^{11}AzO^2.HCl.$$

V

PHÉNÉTHYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az = (C^2H^4.C^6H^5)AzH^2$.

La préparation de cette base par l'hydrogène naissant sur le cyanure de benzyle (phénylacétonitrile), n'en donne qu'une quantité très faible :

$$C^{16}H^7Az + 2H^2 = C^{16}H^{11}Az.$$

On arrive à un meilleur résultat en partant de l'*amide phénylpropionique*,

$$C^{18}H^{11}AzO^2,$$

qu'on prépare aisément en chauffant le phénylpropionate (ou hydrocinnamate) d'ammonium à 230°, en tubes scellés, puis faisant cristalliser le produit dans l'eau.

Cet amide, qui cristallise en aiguilles fusibles à 105°, est traité par le brome, en présence de la soude :

$$C^{18}H^{11}AzO^2 + Br^2 + 4NaHO^2 = C^2Na^2O^6 + 2H^2O^2 + 2NaBr + C^{16}H^{11}Az.$$

On isole la base dans un courant de vapeurs d'eau. Comme elle contient un peu du dérivé bromé $C^{16}H^{10}BrAz$, on soumet le tout à l'action de l'amalgame de sodium, en solution acide.

La phénéthylamine bout à 197-198°, sous la pression de 753mm,7.

Le chlorhydrate de la base bromée,

$$C^{16}H^8Br(AzH)^2.HCl,$$

peut être séparé en partie par cristallisation du chlorhydrate de phénéthylamine, préparé avec le produit brut, car il est fort peu soluble dans l'eau. Il cristallise en lamelles nacrées.

La base bromée passe à la distillation à 252-254° (Hofmann).

V

PARVOLINES.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az$.
Atom. . . $C^9H^{13}Az$.

I

α-PARVOLINE.

Elle a été signalée en 1854 par G. Williams dans les produits qui résultent de la distillation sèche des schistes du Dorsetshire, où elle se trouve en très petites quantités. Elle a été retrouvée par Thénius dans le goudron de houille. Son nom lui vient de son peu de volatilité : elle bout vers 188° et sa densité à 22° a été trouvée de 0,986 (T.).

II

β-PARVOLINE.

Cette base, qui ne paraît pas encore avoir été obtenue à l'état de pureté, a été signalée par Œschner de Coninck parmi les produits qui résultent de l'action de la potasse caustique sur la cinchonine.

Elle bout vers 220°.

Le *chloroplatinate* se présente sous forme d'une poudre jaune, légèrement brunâtre.

Si son point d'ébullition est exact, la parvoline de la cinchonine est certainement isomérique avec la parvoline du goudron de houille, conclusion qui est justifiée par les chiffres contenus dans le tableau ci-dessous :

BASES	Provenant de l'huile animale de Dippel		Provenant de la cinchonine	
	POINTS D'ÉBULL.	DENS. A ZÉRO	POINTS D'ÉBULL.	DENS. A ZÉRO
Lutidine.	155°,5	0,496	165°	0,95935
Collidine.	177–180°	0,940	195°	0,96562
Parvoline	188°	»	220°	»

III

ALDÉHYDE-PARVOLINE.

Lorsqu'on refroidit fortement l'aldéhyde propionique, elle absorbe le gaz ammoniaque, en donnant une petite quantité d'un corps blanc, amorphe, paraissant avoir pour formule

$$C^6H^6O^2,AzH^3.$$

La température s'élève-t-elle au-dessus de zéro, ce corps disparaît et la masse se

divise en deux couches. Tandis que l'inférieure est aqueuse, la supérieure est douée d'une odeur repoussante et perd sans cesse de l'ammoniaque à l'air ; en faisant passer un courant d'air dans le liquide huileux pour enlever l'ammoniaque, puis un courant d'acide carbonique, il reste finalement des tables tricliniques, fusibles à 94°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine, insolubles dans l'eau, ayant pour formule

$$C^{30}H^{29}Az^{3}.$$

Soumis à l'action des acides, ce corps se détruit, donnant entre autres produits de l'aldéhyde propionique et de la méthyl-éthylacroléine. Avec la potasse, il fournit de l'ammoniaque, les deux produits précédents et une base qui possède la composition de la parvoline :

$$2C^{30}H^{29}Az^{3} + 6H^{2}O^{2} = C^{12}H^{10}O^{2} + 5C^{6}H^{6}O^{2} + H^{2} + 5AzH^{3} + C^{18}H^{13}Az.$$

En chauffant pendant plusieurs jours, vers 200-230°, le produit brut de la réaction de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propionique, le mélange renferme de l'alcool hexylique, $C^{12}H^{14}O^{2}$, de la picoline et de la parvoline. On ajoute de l'acide chlorhydrique, qui sépare l'alcool hexylique ; on met les bases en liberté par la potasse et on les sépare en soumettant leurs chloroplatinates à la cristallisation fractionnée.

La *picoline* bout vers 160° ; elle est sans doute identique à la picoline de Baeyer.

La *parvoline* bout à 198-200°, sous la pression de 745mm,5.

C'est un liquide incolore, qui brunit lentement à la lumière, doué d'une saveur amère et d'une odeur aromatique, qui rappelle celle des bases pyridiques.

Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le soluté aqueux donne :

Avec le tannin, un précipité floconneux blanc, oluble dans l'alcool ;

Avec l'acide phosphotungstique, un précipité blanc bleuâtre, insoluble dans l'alcool ;

Avec l'iodomercurate de potassium, un précipité jaunâtre, soluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique ;

Avec l'iodure de potassium ioduré, un précipité brun, floconneux.

Oxydé par le permanganate de potassium, elle fournit un acide fusible à 219°, ayant les propriétés de l'*acide lutidique*,

$$C^{14}H^{5}AzO^{4}.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{13}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est un sel cristallin, jaune de soufre.

Le *chloraürate* est en aiguilles jaunes, déliquescentes.

Le *picrate* cristallise en lamelles jaune d'or, fusibles à 219° (Waage).

Hesekiel a préparé une parvoline de synthèse, probablement identique avec la parvoline de Waage, en chauffant le propionaldéhyde avec de l'acétamide et de l'anhydride phosphorique. Pour que la réaction soit complète, il faut chauffer le mélange à 190°, pendant deux ou trois jours. La plus grande partie du produit passe à 196-200°, et une autre fraction à 200-210°.

Tandis que le chloroplatinate cristallise en petites aiguilles, le picrate se présente sous forme de grandes tables jaunes.

Si on admet avec Hesekiel la formule

$$C^{18}H^{13}Az = (C^2H^2)(C^6H^6)(C^{10}H^5Az),$$

en atomes,

$$C^9H^{13}Az = C^5H^3(C^3H^7)(CH^3)Az,$$

$$(Az : CH^3 ; C^3H^7 = 1 : 3 : 4).$$

Cette parvoline synthétique est la méthylpropylpyridine.

IV

PARVOLINE DE PUTRÉFACTION.

Gautier et Etard ont signalé, parmi les ptomaïnes animales, une base à laquelle ils donnent pour formule $C^{18}H^{13}Az$.

C'est un liquide huileux, bouillant au-dessus de 210° et se décomposant déjà à cette température en ammoniaque et en substances d'odeur phénolique, peu soluble dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{13}Az.HCl.PtCl^2,$$

devient rapidement rose à l'air.

VI

CORIDINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{20}H^{15}Az \\ \text{Atom.} \ldots & C^{10}H^{15}Az. \end{cases}$$

Base trouvée dans le goudron de houille par Thénius, en 1862.

Elle est limpide, incolore, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, les essences, les acides étendus ou concentrés.

Elle tire son nom de son odeur, qui rappelle celle du cuir frais (*corium*), lorsqu'elle est affaiblie.

Elle ne se concrète pas à — 17°. Au contact de l'air, elle se colore lentement en jaune.

Sa réaction est faiblement alcaline.

Elle fournit avec les acides des sels qui, évaporés au bain-marie, se présentent sous forme de résidus gommeux, se prenant à la longue en masses cristallines.

Le *chlorydrate de coridine* précipite le sublimé en blanc. Ce précipité fond à 28°, sous forme d'un liquide huileux; dissous dans l'eau bouillante, il cristallise par le refroidissement en aiguilles incolores, brillantes.

Le *chloroplatinate* est un sel jaune-orange, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *chloraurate*, encore moins soluble, est également jaune foncé.

La coridine précipite les sels d'alumine, de chrome, de fer, au maximum, mais non ceux de chaux, de baryum et de magnésium. Avec le chlorure de chaux, elle développe une coloration jaune-rougeâtre, faible, qui disparaît par l'addition d'un acide.

Elle ne fournit pas de réaction caractéristique avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (Thénius).

A côté de cette base, viennent se placer d'après leurs formules :

1° Le *camphimide*, $C^{20}H^{15}Az$, qu'on obtient en soumettant à la distillation avec de l'eau le chlorhydrate d'amidocamphre, $C^{20}H^{15}(AzH^2)O^2$, tant qu'il passe des aiguilles jaunes de dicamphorilimide. Le résidu est alors précipité par une lessive de soude.

Corps solide, à odeur de conicine, donnant avec l'acide nitreux du diazocamphre (R. Schiff).

2° L'*oxypentaldine*, $C^{20}H^{15}AzO^2$ (Voy. aldéhydes).

3° La *base* $C^{20}H^{15}AzO^4$, en atomes,

$$C^{10}H^{15}AzO^2 = CH^3O.C^6H^4.C^3H^5(OH).AzH^2,$$

qui s'obtient en hydratant la base $C^{20}H^{15}AzO^2$.

VII

RUBIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{17}Az$.
Atom. . . $C^{11}H^{17}Az$.

La rubidine, qui accompagne la coridine dans le goudron de houille, est

une base incolore, oléagineuse, non solidifiable à 17°. Elle bout vers 230°, et sa densité à 22° est égale à 1,017. Son odeur est plus faible que celle de la coridine.

Son nom lui vient de ce que la plupart de ses sels prennent une teinte rougeâtre au contact de l'air. Au contact du chlorure de chaux, elle prend également une coloration rouge, qui ne disparaît pas complètement par l'addition d'un acide. Elle colore en rouge le bois de sapin humecté d'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{14}Az.HCl,PtCl,$$

est une poudre rouge, cristalline, insoluble.

Le *chloraurate* est orange et peu soluble dans l'eau.

Le *chlorure double mercurique* fond à 32°.

La rubidine précipite les sels ferriques d'aluminium et de chrome, mais elle est sans action sur les sels de calcium, de baryum et de magnésium (Thénius).

VI

VIRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{19}Az$. ; Atom. . . $C^{12}H^{19}Az$. }

Liquide oléagineux, jaunâtre, qui accompagne les bases précédentes dans le goudron de houille, et qui représente la base la plus complexe isolée par Thénius. Son odeur est aromatique, douceâtre. Elle ne se colore pas à l'air et ne se solidifie pas à — 17°; elle bout à 250°, et sa densité à 22° est de 1,024. Elle est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ses sels, d'abord gommeux, cristallisent à la longue et présentent souvent une teinte verdâtre, jaunissant à l'air.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{19}Az.HCl.PtCl^2,$$

est une poudre vert brunâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *chloromercurate*, facilement soluble dans l'eau bouillante, cristallise par le refroidissement en aiguilles incolores, qui fondent à 35°.

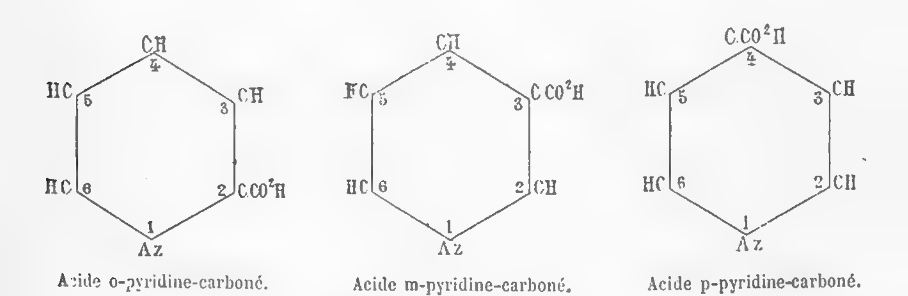
Comme on le voit, l'histoire chimique des bases pyridiques les moins volatiles du goudron de houille est encore fort incomplète.

CHAPITRE XII

ACIDES CARBOPYRIDIQUES

On a vu que la pyridine est une base très stable, qui résiste énergiquement aux agents d'oxydation. Il n'en est pas de même de ses homologues supérieurs, qui fournissent par oxydation des *acides carbopyridiques* ou *pyridine-carbonés*. Les homologues de la pyridine, les bases quinoléiques, ainsi que certains alcaloïdes naturels, engendrent par oxydation des acides azotés qui sont à la pyridine, par exemple, ce que les acides aromatiques sont à la benzine : distillés sur de la chaux, ils se scindent en acide carbonique et en bases pyridiques.

Les atomistes admettent que dans les bases pyridiques supérieures, l'une des chaînes latérales peut se changer en carboxyle par oxydation, d'où résulte un acide monocarbopyridique ; on aura des acides di et tricarbonés, si deux ou trois chaînes latérales sont attaquées simultanément et transformées de la même manière. C'est ainsi que la méthylpyridine (picoline) pourra donner naissance à trois acides monocarbonés répondant aux isoméries de positions *ortho*, *méta*, *para*, conformément aux schémas suivants :



Acide o-pyridine-carboné. Acide m-pyridine-carboné. Acide p-pyridine-carboné.

Les six acides pyridine-dicarbonés, prévus par la théorie, ont été décrits. Quant aux acides tricarbonés, un certain nombre ont été découverts, mais leur histoire est encore très incomplète.

D'après Hantzsch[1], les six acides dicarbonés sont les suivants :

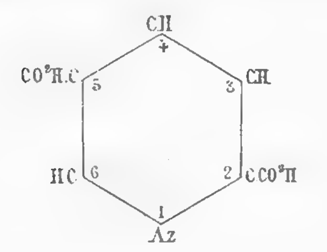
Acide αβ ou *acide quinoléique ;*

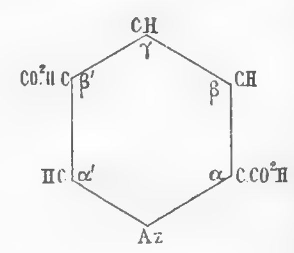
— αγ ou *acide lutidique ;*

1. Hantzsch, *Deuts. Ch. Gesellschaft*, t. XVIII, p. 1744 à 1750.

Acide $\alpha\beta'$ ou *acide isocinchoméronique ;*
— $\alpha\alpha'$ ou *acide dipicolique ;*
— $\beta\beta'$ ou *acide dinicotianique ;*
— $\beta\gamma$ ou *acide cinchoméronique.*

Par exemple, l'acide isocinchoméronique sera représenté par les schémas suivants :





On conçoit toute l'importance de l'étude des dérivés oxydés des bases pyridiques, car c'est par là qu'on pourra élucider la nature de ces dernières et remonter vraisemblablement, par voie de synthèse, à certains alcaloïdes naturels, comme la cinchonine, la brucine, etc.

Les acides monocarbopyridiques sont des corps solides, insolubles dans l'éther. Ils ne se combinent pas aux bases, mais seulement aux acides forts.

Les acides polycarbonés ne se combinent pas aux acides. Sous l'influence de la chaleur, ou même simplement bouillis avec de l'acide acétique, ils perdent de l'acide carbonique et tendent à se transformer en acides monocarbonés (Hoogewerff et Dorp).

I

ACIDES MONOCARBONÉS.

$C^{2n}H^{2n-7}AzO^4$.

I

Acides pyridine-carbonés.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5AzO^4 = C^2O^4(C^{10}H^5Az)$.
Atom. . . $C^6H^5AzO^2 = C^5H^4Az.CO^2H$.

Les trois isomères prévus par la théorie sont connus : ce sont les acides picoliques, nicotianique et isonicotianique.

Pour Weidel, l'acide picolique est un dérivé *para*. Skraup le considère comme un dérivé *ortho*, et Ladenburg s'est rangé à cette manière de voir. D'après Skraup, l'acide nicotianique serait le dérivé *méta*, et l'acide isonicotianique, le dérivé *para*.

ACIDE PICOLIQUE.

Il a été obtenu par Weidel en soumettant à l'oxydation la picoline du goudron animal.

On chauffe, au réfrigérant ascendant, 50 grammes de picoline (bouillant de 132 à 140°) avec 180 grammes de permanganate de potassium et 4500 grammes d'eau; on porte à l'ébullition, tout en surveillant la réaction pour la modérer au besoin. La liqueur étant décolorée, on la filtre et on la soumet à la distillation; en général, 8 à 9 grammes de base échappent à l'oxydation.

Le liquide de la cornue, réuni à l'eau de lavage du bioxyde de manganèse resté sur le filtre, est évaporé au bain-marie dans un courant d'acide carbonique. Lorsque le tout est ramené à 2 litres environ, on neutralise par l'acide sulfurique, ce qui amène la séparation d'une partie du sulfate potassique; on évapore alors en consistance sirupeuse et on épuise le résidu par l'alcool absolu : il reste une masse lamelleuse, aiguillée, de sels potassiques.

Pour effectuer la séparation de ces cristaux, on les dissout dans l'eau et on précipite le soluté par une solution moyennement concentrée d'acétate de cuivre à 70°. Il se forme des aiguilles et des lamelles violettes qu'on sépare, et dont on augmente la proportion par concentration de l'eau mère, qui a pris une teinte bleu céleste; en additionnant cette dernière d'un peu d'acide acétique et d'une nouvelle dose d'acétate de cuivre, il se dépose par refroidissement, puis par concentration, un précipité bleu verdâtre.

Le précipité violet, après avoir été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau, est décomposé à l'ébullition par l'hydrogène sulfuré, en présence d'un peu de noir animal. Après une nouvelle cristallisation, on obtient de l'acide picolique parfaitement pur.

Il est évident qu'on arriverait du premier coup à ce résultat si l'on prenait l'α-picoline pure pour point de départ.

Le précipité verdâtre, teinté de la même manière, fournit de l'acide nicotianique.

L'acide picolique prend encore naissance lorsqu'on oxyde à chaud par le mélange chromique l'α-phénylpyridine.

L'acide picolique se présente sous forme d'un amas de fines aiguilles prismatiques, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il fond à 135° et se sublime à une température plus élevée. Il est anhydre, inodore, d'une saveur légèrement amère.

Chauffé en tubes scellés, à 240°, avec de la potasse alcoolique, il se dédouble nettement en pyridine et en acide carbonique :

$$C^{12}H^5AzO^4 = C^2O^4 + C^{10}H^5Az.$$

Lorsqu'on attaque son sel sodique par l'amalgame de sodium, il se dégage

de l'ammoniaque et il se forme, par réduction, un acide non azoté qui répond à la formule d'un *acide oxysorbique :*

$$C^{12}H^5AzO^4 + 2H^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{12}H^8O^6.$$

Pour séparer cet acide, on concentre la liqueur dans une atmosphère d'acide carbonique et on la sursature avec ce gaz, afin de précipiter la soude; on épuise par l'alcool le résidu de l'évaporation et on transforme en sel plombique par le sous-acétate de plomb. Décomposé par l'hydrogène sulfuré, le sel de plomb laisse déposer le nouvel acide sous forme d'aiguilles déliquescentes, peu solubles dans l'éther, fusibles à 85°, donnant avec les bases des sels déliquescents. Chauffé sur une lame de platine, cet acide fond, puis se décompose, en répandant une odeur de papier brûlé.

L'acide picolique se combine avec les bases pour donner des sels, ordinairement cristallisables, plus ou moins solubles dans l'eau.

Le *picolate de potassium*,

$$C^{12}H^4KAzO^4,$$

cristallise en fines aiguilles.

Le *picolate d'ammonium*,

$$C^{12}H^4(AzH^4)AzO^4,$$

qui s'obtient en saturant par l'ammoniaque une solution de l'acide, cristallise en belles lames tricliniques.

Le *picolate de calcium*,

$$C^{12}H^4CaAzO^4,$$

se prépare au moyen de l'acide et du carbonate calcique. Il est en fines aiguilles blanches qui, une fois formées, sont peu solubles dans l'eau. Il renferme de l'eau de cristallisation, qu'il perd à 160°.

Le *sel de baryum*, moins soluble encore que le précédent, est un sable cristallin, retenant un équivalent d'eau, qui se dégage à 160°.

Le *sel de magnésium*, qui contient également un équivalent d'eau, est sous forme de gros prismes clinorhombiques.

Le *sel de cadmium* présente l'aspect d'un agrégat de paillettes cristallines, d'un goût sucré.

Le *picolate de cuivre*,

$$C^{12}H^4CuAzO^4,$$

se prépare directement avec le carbonate de cuivre, ou par double décomposition avec l'acétate de ce métal.

Sel bleu violet, anhydre, fort peu soluble, qui se dépose par un refroidissement lent en gros cristaux, à reflets métalliques.

L'acide picolique s'unit aux acides minéraux énergiques, ainsi qu'aux chlorures d'or et de platine.

Le *chlorhydrate d'acide picolique*,

$$C^{12}H^5AzO^4.HCl,$$

se prépare en évaporant, sous la cloche sulfurique, une solution d'acide picolique dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il est en gros prismes brillants, orthorhombiques, perdant rapidement leur éclat à l'air.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^5AzO^4.HCl.PtCl^2 + Aq,$$

se forme par l'addition de chlorure platinique à une solution chlorhydrique d'acide picolique. Par une évaporation lente, il se dépose en prismes clinorhombiques, dont les axes présentent entre eux les rapports suivants :

$$1,4468 : 1 : 2,0408.$$

Il est jaune-orange ; sa densité à 21°8 est égale à 2,0672.

ACIDE NICOTIANIQUE.

Syn. : *acide nicotinique. — Acide m-pyridine-carbonique.*

Il a été découvert par Huber, en 1867, en faisant réagir le bichromate de potassium et l'acide sulfurique sur la nicotine. Huber a donné sa vraie formule $C^{12}H^5AzO^4$ et a décrit quelques-uns de ses sels ; en distillant celui de calcium avec un excès de chaux, il a obtenu de la pyridine et il a considéré son acide amidé comme un acide pyridine-carbonique, faits qui ont été confirmés depuis par Laiblin et Weidel.

En oxydant une base pyridique, la picoline, Dewar obtint vers 1871 un acide monocarboné, fondant au-dessus de 220°, auquel il assigna pour formule $C^{12}H^7AzO^4$, formule renfermant deux équivalents d'hydrogène en trop. Reprenant cette réaction avec la picoline extraite du goudron animal, Weidel isola 2 acides isomériques, l'un d'eux n'étant autre chose que l'acide nicotianique. Ce dernier a été reproduit par Boutlerow et Weschnegradski au moyen de la β-lutidine, et par Œschner de Conninck en oxydant cette dernière avec une solution étendue et froide de permanganate de potassium. Récemment, Cahours et Étard l'ont encore obtenu en oxydant la thiotétrapyridine et la collidine dérivée par voie pyrogénée de la nicotine.

Rappelons enfin que Fischer a transformé la cyanopyridine en acide nicotia

nique en faisant réagir sur ce nitrite l'acide chlorhydrique concentré, à une température comprise entre 110 et 120° ; et que les acides pyridine-dicarbonés suivants se dédoublent en acide carbonique et en acide nicotianique : acides cinchoméronique (Dorp et Hoogewerff), isocinchoméronique (Weidel, Herzig), quinolique (D. et H), berbéronique (Fürth).

Suivant Laiblin, pour préparer l'acide nicotianique en partant de la nicotine, on dissout 10 grammes de cette base pure dans 500 centigrammes d'eau et on ajoute 60 grammes de permanganate de potassium, dissous dans 2 litres d'eau ; la décoloration, qui est d'abord rapide, ne se fait plus à la fin que sous l'influence de la chaleur ; il n'y a d'ailleurs aucun dégagement gazeux. La liqueur filtrée laisse à l'évaporation un résidu salin, jaunâtre, qu'on dessèche à 100°, avant de l'épuiser par l'alcool absolu, véhicule qui s'empare de toute la matière organique, en laissant de côté le carbonate de potassium. On évapore l'alcool et on achève la concentration dans le vide ; il se fait un abondant dépôt cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. On achève la purification en passant par le sel d'argent, qu'on décompose finalement par l'acide sulfhydrique.

Au lieu de se servir de nitrate d'argent, on peut aussi précipiter le liquide par une solution concentrée d'acétate de cuivre, ce qui fournit un sel basique, facilement décomposable par l'hydrogène sulfuré.

L'acide nicotianique pur cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, dans l'eau en prismes déliés. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, fort peu soluble à froid dans ces deux menstrues.

Il fond à 225° (Dorp), à 228-229° (Weidel) ; il commence à se sublimer vers 150°, sous forme de petites paillettes nacrées, d'un bel aspect.

Il forme avec les bases des sels cristallisables ; il s'unit également avec les acides concentrés, comme les acides chlorhydriques et bromhydriques. Distillé avec un excès de chaux, il se dédouble nettement en acide carbonique et en pyridine.

Le *nicotianate de potassium*,

$$C^{12}H^4KAzO^4,$$

cristallise en lamelles grasses, incolores, peu soluble dans l'alcool.

Le *sel de calcium*,

$$C^{12}H^4CaAzO^4 + 5Aq,$$

cristallise par une évaporation lente en gros cristaux, qu'on peut chauffer jusqu'à 200° sans décomposition.

Le *sel d'argent*,

$$C^{12}H^4AgAzO^4,$$

cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles incolores, altérables à la lumière.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^5AzO^4.HCl,$$

se dépose par évaporation, sous forme de grandes tables cristallines.

Le *bromhydrate*,

$$C^{12}H^5AzO^4.HBr,$$

est en tables, groupées en rosettes.

Le *chloroplatinate d'acide nicotianique*,

$$C^{12}H^5AzO^4.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

se dépose en cristaux volumineux d'une solution chlorhydrique concentrée d'acide nicotianique, additionnée de chlorure platinique.

Le *chloraurate*,

$$(C^{12}H^5AzO^4.HCl)^2.Au^2Cl^5,$$

se précipite d'une solution concentrée en petites lamelles jaunes. Avec des solutions plus étendues, il cristallise par une évaporation lente en larges aiguilles, qui peuvent atteindre une grande longueur ; mais il y a en même temps décomposition partielle.

L'*éther nicotianique*,

$$C^4H^4(C^{12}H^5AzO^4),$$

paraît prendre naissance lorsqu'on traite par l'alcool le chlorure nicotianique, mais non lorsqu'on attaque l'iodure d'éthyle par le nicotianate d'argent. En reprenant par la soude le produit de la réaction, il reste une huile non distillable, que l'eau seule ne peut séparer : c'est probablement l'éther cherché ; bien qu'il soit insoluble dans l'eau, celle-ci ne le sépare pas, sans doute parce qu'il est combiné à l'acide chlorhydrique.

Le *chlorure nicotianique* se sépare en mélangeant une molécule de perchlorure de phosphore avec une molécule de nicotianate de potassium ; il se produit une vive réaction et il se sublime des aiguilles blanches ; en élevant suffisamment la température, il passe des gouttes huileuses, qui se concrètent dans le récipient.

Ce dérivé, qui est très altérable à l'air, est insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le pétrole. Traité par l'eau, il régénère l'acide nicotianique ; il ne fournit pas l'amide correspondant. Il paraît répondre à la formule $C^{12}H^5AzO^2Cl^2$, en atomes :

$$C^6H^5AzOCl^2 = C^6H^4AzOCl.HCl.$$

Méthylbétaïne nicotianique.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^7AzO^4. \\ \text{Atom.} \ldots & C^7H^7AzO^2; \end{cases}$$

Le nicotianate de potassium, chauffé pendant quelques heures à 150° avec un excès d'iodure de méthyle, donne le composé;

$$C^{12}H^4(C^2H^3)AzO^4.C^2H^3I,$$

qu'on ne peut isoler, mais qu'on peut transformer en sel platinique, après avoir remplacé l'iode par le chlore au moyen du chlorure d'argent. En ajoutant du chlorure de platine à la dissolution du produit dans l'alcool absolu, on obtient le sel,

$$C^{12}H^4(C^2H^3)AzO^4.C^2H^3Cl.Pt^2Cl^4,$$

qui cristallise avec une molécule d'eau.

La bétaïne se prépare en traitant le sel précédent par de la potasse très concentrée et en attaquant l'huile qui se sépare par l'oxyde d'argent.

Elle est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool; elle cristallise avec une molécule d'eau, fond d'abord à 230°, puis à 218°, après avoir perdu son eau de cristallisation.

Les alcalis n'ont sur elle aucune action à froid. Distillée dans un courant d'acide chlorhydrique, elle se dédouble en acide nicotianique et chlorure de méthyle,

$$C^{14}H^7AzO^4 + HCl = C^2H^3Cl + C^{12}H^5AzO^4.$$

Par l'ébullition avec une solution de potasse ou de baryte, elle engendre de la méthylamine et un acide organique, qui réduit instantanément les sels d'argent.

Hantzsch a proposé le schéma suivant pour représenter la méthylbétaïne de l'acide nicotianique :

```
                 CH
                /  \
              HC    C - CO
C7H7AzO2 =     |    |     |
              HC    CH    |
                \  /      |
                 Az       |
                 CH2 - O
```

La *bétaïne de l'acide picolique*,

$$C^{14}H^7AzO^4,$$

s'obtient de la même manière, en faisant digérer au bain-marin le picolate de potassium avec l'iodure de méthyle.

Les acides de la série quinoléique se comportent d'une manière toute différente (Hantzsch)[1].

ACIDE ISONICOTIANIQUE.

Syn.: *Acide isonicotinique, — Acide γ-pyridine-carbonique, — Acide para-pyridine-carbonique.*

C'est le troisième acide monocarbopyridique prévu par la théorie.

On l'a obtenu :

1° Dans l'oxydation, par le permanganate, des lutidines contenues dans l'huile animale de Dippel (Weidel et Herzig).

2° Dans la distillation sèche de l'acide lutidique (W. et H.) :

$$C^{14}H^5AzO^8 = C^2O^4 + C^{12}H^5AzO^4.$$

3° Dans la décomposition pyrogénée de l'acide tricarbopyridique, obtenu en oxydant par le permanganate l'acide cinchoninique (Skraup) :

$$C^{16}H^5AzO^{12} = 2C^2O^4 + C^{12}H^5AzO^4.$$

4° En chauffant au bain d'huile, à 245°, dans un courant d'hydrogène, l'acide berbéronique, ou encore le berbéronate acide de potassium, à la température de 275° (Fürth).

L'acide isonicotinique cristallise dans l'eau chaude en aiguilles réunies en faisceaux, fondant à 305° (Skraup), à 309°,5 (Weidel et Herzig). Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool bouillant. C'est un acide monobasique, qui précipite les solutions de nitrate d'argent et d'acétate de cuivre. A une haute température, la chaux le dédouble en acide carbonique et en pyridine.

L'*isonicotinate d'ammonium*,

$$C^{12}H^4(AzH^4)AzO^4,$$

cristallise en aiguilles, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

L'*isonicotianate de calcium*,

$$C^{12}H^4CaAzO^4 + H^2O^2,$$

est sous forme d'aiguilles soyeuses, qui perdent leur eau de cristallisation à 100°.

Comme ses isomères, l'acide isonicotinique se combine avec les hydracides.

1. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIX. p. 31.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^5AzO^4.HCl,$$

cristallise en prismes clinorhombiques.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^5Az.HCl.PtCl^2 + Aq,$$

est en cristaux orangés, brillants, appartenant au système monoclinique.

Il est peu soluble dans l'eau ; sa densité à 18°,9, est égale à 2,1568 (Weidel et Herzig ; Dorp).

L'acide picolique étant un dérivé *ortho* ($Az : Co^2H = 1 : 2$), l'acide β-pyridine-carbonique étant le dérivé *méta*, l'acide γ-pyridine monocarbonique ne peut être que le dérivé *para* (Skraup).

II

Acides picoline-monocarbonés.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7AzO^4 = C^2O^4(C^{12}H^7Az)$.
Atom. . . $C^7H^7AzO^2 = CH^3.C^5H^3Az.CO^2H$.

On en connaît actuellement quatre, qui se réduisent peut-être à trois, si les deux derniers sont identiques.

1° L'*acide picoline-monocarboné*, obtenu par Böttinger en chauffant en vases clos l'acide uvitonique, à la température de 274° :

$$C^{16}H^7AzO^8 = C^2O^4 + C^{14}H^7AzO^4.$$

Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, très soluble dans l'eau bouillante, à peine soluble dans l'alcool.

Il se dépose de sa solution aqueuse sous forme de cristaux prismatiques, caractéristiques. Chauffé sur une lame de verre, il disparaît sans fondre, sans laisser de résidu; dans un petit tube à fusion, il n'est pas encore fondu à 287°.

Sa solution aqueuse, qui est faiblement acide, ne se colore pas par le sulfate ferreux; neutralisée par l'ammoniaque, elle ne précipite pas par les acétates de baryum, de zinc et de plomb, ni par le chlorure de calcium ou par le sulfate de cadmium. L'azotate d'argent y fait naître un précipité blanc, inaltérable à la lumière, soluble dans l'ammoniaque; l'acétate de cuivre y détermine un précipité bleu foncé, cristallisable, à peine soluble dans l'eau froide.

L'acide picoline-carbonique se dissout facilement dans les acides; il forme avec eux des sels bien définis.

Le *sel de cuivre* contient de l'eau de cristallisation, qui se dégage à 100°. Le sel anhydre, qui est bleu verdâtre, a pour formule $C^{14}H^6CuAzO^4$.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{7}AzO^{4}.HCl,$$

est en prismes allongés, qui possèdent un éclat adamantin ; il porte des stries longitudinales et transversales. L'acide organique se précipite lorsqu'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque à sa solution concentrée.

2° L'*acide picoline-monocarboné*, préparé par Weidel et Herzig en oxydant au moyen du permanganate les lutidinés de l'huile animal de Dippel.

3° L'*acide méthylpyridine-carbonique*, obtenu par Van Dorp et Hoogewerff en chauffant à 180-185° l'acide méthylquinoléique.

Il cristallise en aiguilles solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant, fort peu solubles dans l'alcool froid.

Traitée par l'azotate d'argent, sa solution aqueuse laisse déposer de petits cristaux; l'acétate de cuivre y détermine un précipité cristallin. Oxydé par le permanganate de potassium, il se transforme en acide cinchoméronique. Il est probablement identique avec le suivant.

4° L'*acide homonicotianique*, préparé par Œschner de Conninck en oxydant la β-lutidine au moyen d'une solution froide et étendue de permanganate de potassium.

Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, beaucoup plus soluble à chaud dans ces deux véhicules, ainsi que dans les hydracides et dans les alcalis. Il cristallise en cristaux mamelonnés ou en aiguilles agglomérées, qui ressemblent à celles de l'acide nicotianique. Il ne retient pas d'eau de cristallisation. Sa solution alcoolique est très acide.

Il fond à 211-212° et commence à brunir vers 200°.

Le *chlorhydrate d'acide homonicotianique*,

$$C^{14}H^{7}AzO^{4},HCl,$$

est en petits prismes incolores, aplatis, brillants et striés.

Le *bromhydrate*, qui ressemble au bromhydrate d'acide nicotianique, est en petits cristaux incolores, tabulaires, brillants.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{7}AzO^{4}.HCl.PtCl^{2},$$

est en prismes d'un rouge orangé, d'apparence clinorhombique.

Le *chloraurate*,

$$C^{14}H^{7}AzO^{4}.HCl.Au^{2}Cl^{3},$$

s'obtient en traitant par le chlorure d'or une solution même étendue de chlorhydrate.

Précipité jaune, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles microscopiques, d'un jaune éclatant.

L'*homoniacotionate de potassium*,

$$C^{14}H^6KAzO^4,$$

est en petits cristaux blancs, qui affectent la forme de paillettes et qui rappellent par leur aspect le nicotianate de potassium.

L'*homonicotianate d'argent* est un précipité blanc, gommeux, à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement en fines paillettes nacrées, altérables à la lumière.

L'*homonicotianate de cuivre* est un précipité amorphe, basique, analogue à celui qu'on obtient avec l'acide nicotianique.

Distillé avec de la chaux, l'acide homonicotianique se dédouble en acide carbonique et en picoline :

$$C^{14}H^7AzO^4 = C^2O^4 + C^{12}H^7Az.$$

II

ACIDES DICARBONÉS

$(C^{2n}H^{2n-9}AzO^8)$

I

Acides $C^{14}H^5AzO^8$

1°

ACIDE CINCHOMÉRONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5AzO^8$.
{ Atom. . . . $C^7H^5AzO^4 = C^5H^3Az(CO^2H)^2$.

Syn. : *Acide* βγ.

$$(Az : CO^2H : CO^2H = 1 : 3 : 4).$$

Il prend naissance lorsqu'on oxyde par l'acide nitrique, l'acide chromique ou le permanganate, la cinchonine, la quinine, leurs isomères, ainsi que leurs premiers dérivés (Weidel, Schmidt). L'acide apophyllénique, produit d'oxydation de la cotarnine, est dédoublé à 240° par l'acide chlorhydrique concentré

en chloroforme et acide cinchoméronique (Gerichten). On obtient encore l'acide cinchoméronique : 1° en oxydant l'acide méthylpyridine-carbonique par le permanganate (Hoogewerff, Dorp); 2° en chauffant à 170° l'acide quinolique avec l'acide azotique (W. et S.); 3° en faisant bouillir l'acide tricarbopyridique avec l'acide acétique cristallisable (H. et D.).

Pour le préparer, il est préférable de substituer la quinine à la cinchonine, celle-ci donne plusieurs acides et celle-là seulement l'acide cinchoméronique.

On fait bouillir 1 partie de quinine avec 25 à 30 parties d'acide nitrique, jusqu'à ce que l'ammoniaque ne fasse plus naître de précipité sur une prise d'essai, ce qui exige souvent deux ou trois jours; on distille alors une partie de l'acide et l'on achève l'évaporation au bain-marie. Il reste un résidu sirupeux, qui devient cristallin au bout de vingt-quatre heures. En traitant l'eau mère par l'acide azotique, on obtient une nouvelle quantité de cristaux.

On purifie ces cristaux, qui représentent de l'acide cinchoméronique impur, en les dissolvant dans l'eau bouillante, saturant par la craie, filtrant et décomposant par l'acide nitrique la solution concentrée. Il se sépare un amas d'aiguilles jaunâtres, qu'on lave à l'eau froide, qu'on dissout ensuite dans de l'acide azotique étendu et bouillant, additionné d'un peu de noir lavé. Le rendement est de 28 % (W. et S.).

Skraup conseille de préparer l'acide cinchoméronique en chauffant pendant deux heures à 125° l'acide tricarbopyridique; on fait cristalliser le résidu dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique.

Cristallisé dans de l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique, l'acide cinchoméronique est en prismes anhydres, fusibles à 250°, mais en se décomposant partiellement. Il est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, davantage dans l'eau acidulée par l'acide azotique.

La chaleur le dédouble en acide carbonique et acide γ-pyridine-carbonique, avec une petite quantité d'acide nicotinique; chauffé graduellement avec de la chaux, il se scinde en acide carbonique et en pyridine :

$$C^{14}H^{5}AzO^{8} = 2C^{2}O^{4} + C^{10}H^{5}Az.$$

L'amalgame de sodium le transforme en un acide non azoté, l'*acide cinchonique*, $C^{14}H^{6}O^{10}$, qui perd à chaud une molécule d'acide carbonique pour se transformer en acide *pyrocinchonique*,

$$C^{14}H^{6}O^{10} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}O^{6}.$$

Cet acide pyrogéné est donc isomérique avec le pyrogallol et les phénols analogues.

Les sels de l'acide cinchoméronique ont été étudiés par Weidel, Schmidt Skraup, Hoogewerff et Dorp.

Le *cinchoméronate acide de sodium*,

$$C^{14}H^{4}NaAzO^{8},$$

s'obtient directement en saturant deux molécules d'acide avec une molécule de carbonate sodique.

Il est en petits prismes blancs, anhydres, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel neutre*,

$$C^{14}H^{3}Na^{2}AzO^{8},$$

s'obtient en saturant complètement l'acide par le carbonate de sodium. Il est en aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool, retenant deux molécules d'eau de cristallisation.

Le *cinchoméronate de calcium*,

$$C^{14}H^{3}Ca^{2}AzO^{8} + 5H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles à peine solubles dans l'eau, que la chaleur dédouble sur la chaux vive en acide carbonique et en pyridine. Suivant Gerichten, il cristallise en prismes rhombiques, qui ne contiennent que trois équivalents d'eau.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^{3}Ba^{2}AzO^{8}Aq.$$

cristallise en aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, qui a pour formule,

$$C^{14}H^{3}Cu^{2}AzO^{8} + 4H^{2}O^{2},$$

présente des réactions caractéristiques. Lorsqu'on ajoute à la solution de l'acide de l'acétate de cuivre, il ne se forme à froid aucun précipité; en chauffant, il se forme un précipité floconneux qui se redissout à froid; mais si l'on maintient l'ébullition pendant quelque temps, le précipité devient cristallin et insoluble, à moins qu'on ait ajouté un excès d'acétate de cuivre. D'ailleurs, par double décomposition au moyen du sel d'ammonium et de l'acétate cuivrique, le sel cristallin se forme immédiatement (Gerichten).

Le *sel d'argent*,

$$C^{14}H^{4}AgAzO^{8},$$

est une poudre cristalline, qu'on prépare en versant de l'azotate d'argent dans une solution de l'acide, additionnée d'acide azotique.

Le *sel neutre argentique* a pour formule :

$$C^{14}H^{3}Ag^{2}AzO^{8}.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^5AzO^8.HCl,$$

peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, cristallise en prismes monocliniques. Traitée par le chlorure de platine, sa solution fournit un *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^5AzO^8.HCl.PtCl^2,$$

qui se dépose en lamelles fort peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'acide chlorhydrique étendu (Skraup).

Acide apophyllénique.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{16}H^7AzO^8 = C^2H^2(C^{14}H^5AzO^8). \\ \text{Atom.} \ldots & C^8H^7AzO^4 = C^5H^3Az \begin{cases} CO^2.CH^3 \\ CO^2H. \end{cases} \end{cases}$$

Parmi les produits de l'oxydation de la narcotine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, Wöhler a trouvé qu'en même temps que la cotarnine et l'acide opianique, il se forme un acide azoté. Anderson l'a obtenu ensuite plus directement en oxydant la cotarnine par l'acide azotique. C'est l'*acide apophyllénique*, qui n'est autre chose que l'éther monométhylique de l'acide cinchoméronique (van Gerichten).

Pour le préparer, on fait bouillir au réfrigérant ascendant 10 parties de cotarnine avec 10 parties d'acide nitrique et 30 parties d'eau. Lorsque la potasse ne précipite plus la liqueur, on laisse refroidir et l'on ajoute de l'éther, jusqu'à ce que le mélange commence par se troubler : l'acide ne tarde pas à se déposer.

Il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles, et dans l'eau, saturée à froid, en octaèdres à base rhombe ; il est à peine soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il fond à 241-242°, mais en dégageant de l'acide carbonique.

La solution aqueuse n'est pas précipitée par l'azotate d'argent, ni par les acétates de plomb ou de cuivre ; elle n'est pas colorée par le sulfate de fer.

Chauffé en vase clos, à 240-250°, avec de l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de méthyle et un acide cinchoméronique.

L'acide apophyllique est un *éther-acide* qui ne donne que des sels monométalliques (Anderson, Gerichten).

Le *sel d'argent*,

$$C^{16}H^6AgAzO^8,$$

est sous forme d'une poudre cristalline, assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*argentonitrate*,

$$C^{16}H^6Ag\,AzO^6.AzO^6Ag,$$

en atomes,

$$AgC^8H^6AzO^4.Ag\,AzO^5 = CH^3.C^5H^3Az(CO^2Ag)^2.AzO^3$$

est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, qui détone par la chaleur.

L'*acide bromapophyllénique*,

$$C^{16}H^6BrAzO^8 + 2H^2O^2,$$

s'obtient en chauffant à 120° la bromocotarnine de Wright avec de l'eau et le double de son poids de brome. Il se forme de l'acide bromhydrique et la solution filtrée, décolorée par le noir et amenée en consistance sirupeuse, laisse déposer l'acide bromé en cristaux tétraédriques.

Il cristallise en prismes incolores avec deux molécules d'eau, qui sont enlevées à 100°. Il est soluble dans l'eau bouillante, dans l'eau acidulée, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool; l'éther le précipite de sa solution alcoolique en fines aiguilles. Il fond à 204-205°, en se décomposant.

Sa solution aqueuse n'est précipitée ni par l'azotate d'argent, ni par les acétates de plomb ou de cuivre, ni par les sels de baryum; elle n'est pas colorée par les sels de fer.

Chauffé à 200-210°, avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide bromapophyllénique fournit du chlorure de méthyle et un acide pyridine-carbonique (?), qui cristallise en aiguilles fusibles à 199°, dont le sel de cuivre est en longues aiguilles bleues.

Le *sel de baryum*,

$$C^{16}H^5Ba.BrAzO^8 + 3Aq,$$

cristallise en petites aiguilles feutrées, qui perdent à 100° leur eau de cristallisation.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^6BrAzO^8.\,HCl,PtCl^2,$$

se présente sous forme de belles tables hexagonales orangées (Gerichten)

2°

ACIDE ISOCINCHOMÉRONIQUE.

Syn. *Acide* $\alpha\ \beta'$

$$(Az : CO^2H : CO^2H = 1 : 2 : 5).$$

Cet acide paraît avoir été obtenu pour la première fois par Dewar, en 1871,

dans l'oxydation d'une picoline impure par le permanganate; et aussi par Ramsay, en 1877, dans les mêmes conditions. Il a ensuite été obtenu par Ramsay et Dobbie, en oxydant la quinine par le permanganate de potassium.

Dans ce dernier cas, on dissout 5 grammes de quinine et 50 grammes de permanganate dans 500^{cc} d'eau; la solution se décolore peu à peu, avec élévation de la température. On filtre, on neutralise par l'acide azotique et on précipite par l'azotate de plomb. Le précipité, délayé dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; le liquide filtré étant évaporé, il se sépare d'abord un produit rouge, qu'on rejette; on filtre de nouveau, et, par une évaporation lente, il se dépose des prismes blancs, fusibles à 237° 5.

Il est préférable de prendre pour point de départ la lutidine du goudron de houille, passant de 150 à 170°, produit qui fournit à la fois de l'acide isocinchoméronique et de l'acide lutidique.

On introduit 50 grammes d'huile dans une solution aqueuse de 4500 grammes d'eau à 60-70°, contenant en dissolution 300 grammes de permanganate. Il se déclare une vive réaction, qu'on modère par refroidissement. Après refroidissement et séparation du peroxyde de manganèse par filtration, le liquide renferme ordinairement un peu de lutidine non attaquée, qu'on enlève par distillation. On lave le peroxyde à l'eau bouillante, on réunit tous les liquides aqueux, on les concentre et on y fait passer un courant d'acide carbonique, avant de les neutraliser par l'acide sulfurique. On continue l'évaporation au bain-marie et on chauffe à feu nu la liqueur visqueuse, jusqu'à 150°, afin d'enlever un peu d'acide formique. Après refroidissement, la masse est épuisée par l'alcool; on évapore ce dernier, on reprend le résidu par l'eau et on fait bouillir le soluté avec du carbonate de chaux, qui précipite l'acide oxalique. La liqueur filtrée et chauffée est additionnée de carbonate de plomb, ce qui fournit un sel insoluble, tandis qu'il reste en dissolution des nicotinate et isonicotinate de plomb.

Le précipité insoluble, délayé dans beaucoup d'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; évaporé en consistance sirupeuse, le liquide filtré fournit une masse cristalline qui est un mélange d'acide isocinchoméronique et lutidinique; en faisant bouillir cette masse essorée avec de l'eau, le premier reste insoluble et le second entre en dissolution.

Purifié par cristallisation dans l'acide chlorhydrique très étendu et bouillant, après décoloration au noir, l'acide isocinchoméronique est en petites aiguilles incolores, renfermant trois équivalents d'eau de cristallisation, qui se dégagent à 100°. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine, soluble dans les acides minéraux très étendus. Il fond à 236°, en se décomposant. Il est précipité par le sous-acétate de plomb, l'azotate d'argent et l'acétate de cuivre.

Weidel et Herzig considèrent l'acide isocinchoméronique comme identique avec l'acide α pyridine-carbonique, extrait de l'huile animale par Dewar, puis par Ramsay; mais Hantzsch et M. Epstein admettent que ce dernier est l'acide $\alpha\alpha'$-pyridine-dicarbonique (1 : 2 : 6), car il se décompose en donnant de l'acide carbonique et de l'acide lutidinique; or l'acide isocinchoméronique engendre de l'acide nicotianique; il ne peut donc être que l'acide $\alpha\beta'$ ou

ββ' dicarbonique ; mais il se distingue de ce dernier par ses propriétés, en particulier par la manière dont il se comporte vis-à-vis du perchlorure de phosphore. En effet, l'acide ββ' donne un dérivé chloré facilement distillable, tandis que le dérivé chloré de l'acide isocinchoméronique se décompose entièrement à la distillation.

Reprenant leurs expériences sur l'aide isochinohoméronique, Weidel et Herzig ont trouvé que ce corps, à l'état de pureté, fond à 235-237° ; que le sel ammoniacal est en cristaux fusibles à 252-253° ; que, chauffé pendant 3 heures avec un mélange d'acide et d'anhydride acétiques, il fournit 98, 3 % d'acide nicotianique. Ils en tirent cette conclusion, que l'acide isocinchoméronique est bien un acide αβ', et qu'il n'est nullement identique avec l'acide αα' d'Epstein.

Quoi qu'il en soit, l'acide isocinchomérique est un acide bibasique, qui forme deux séries de sels.

L'*isocinchoméronate neutre de potassium*,

$$C^{14}H^5K^2AzO^8 + H^2O^2,$$

est en cristaux mamelonnés, très solubles, qui perdent leur eau de cristallisation à 120°.

Le *sel acide*,

$$2(C^{14}H^4KAzO^8) + H^2O^2,$$

est en aiguilles réunies en faisceaux, devenant anhydres à 120°.

Le *sel neutre d'ammonium* est anhydre. Il cristallise en aiguilles prismatiques, qui perdent une molécule d'ammoniaque à 100°, pour se transformer en *sel acide*. Ce dernier, cristallisé dans l'eau, est sous forme de grands prismes tricliniques, ayant pour formule :

$$C^{14}H^4(AzH^4)AzO^8 + H^2O^2.$$

Le *sel neutre de calcium*,

$$C^{14}H^5Ca^2AzO^8 + 2H^2O^2,$$

perd son eau de cristallisation vers 200°, tandis que le sel acide ne contient que 3 équivalents d'eau, qui se dégagent à 160°.

Le *sel neutre de magnésium* contient 5 molécules d'eau, tandis que le *sel de cuivre* n'en renferme qu'une seule.

Chauffé à 245° dans un courant d'hydrogène, l'acide isocinchoméronique se scinde en acide carbonique, en pyridine et en un produit sublimé, qui n'est autre chose que l'acide nicotinique, fusible à 228°.

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^{14}H^5AzO^8)$$

se prépare au moyen du chlorure ou de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent.

Cristaux ayant l'odeur désagréable de la souris, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant à 117°,5 (Ramsay).

Le *chlorure*,

$$C^{14}H^5AzO^4Cl^2,$$

résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide libre.

Il est peu soluble dans l'éther et dans l'eau, dernier véhicule qui le décompose lentement.

Traité par l'ammoniaque à chaud, il fournit l'amide correspondant, sous forme d'une poudre fusible à 297°, insoluble dans l'eau et dans l'éther, fort peu soluble dans l'alcool.

3°

ACIDE LUTIDIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5AzO^8 + H^2O^2$.
{ Atom. . . $C^7H^5AzO^4 + H^2O$.

Syn.: *Acide α-γ* (Az : CO^2H : CO^2H = 1 : 2 : 4).

C'est un produit d'oxydation de l'une des lutidines du goudron de houille, comme on l'a vu plus haut (W. et H.).

Pour le débarrasser des petites quantités d'acide nicotinique et isonicotinique qui l'accompagnent, on fait bouillir sa solution aqueuse avec du carbonate de plomb et on décompose le lutidinate de plomb qui se dépose par l'acide sulfurique. Il se produit à l'évaporation des cristaux, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude.

Il est en aiguilles incolores, fusibles à 219°,5, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Sa solution aqueuse précipite par l'azotate d'argent, l'acétate de cuivre, l'acétate et le sous-acétate de plomb; le sulfate ferreux la colore en rouge foncé.

C'est un acide bibasique, qui perd son eau de cristallisation au bain-marie.

Le *sel neutre de potassium* est très hygroscopique; le *sel acide* contient un équivalent d'eau, qui est chassé à 120°.

Le *sel neutre d'ammonium* est anhydre. Le *sel acide* renferme une molécule d'eau, qui disparaît à 100°.

Le *sel neutre de calcium*,

$$C^{14}H^3Ca^2AzO^8 + 3H^2O^2,$$

perd son eau de cristallisation à 210°. Il ne retient qu'une molécule d'eau, lorsqu'il se dépose dans une solution chaude. Le *sel acide* ne contient qu'une molécule d'eau, qui est chassée à 140°.

Le *sel neutre de magnésium* renferme 5 molécules d'eau. Il est cristallisé, comme celui *de cuivre*.

Distillé avec un excès de chaux, l'acide lutidique se dédouble en acide carbonique et en pyridine. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il donne du gaz carbonique, de la pyridine et de l'acide isonicotinique (W. et H.).

4°

ACIDE QUINOLINIQUE.

Syn.: *Acide α-β* (Az : CO^2H : CO^2H = 1 : 2 : 3).

Il a été obtenu par Van Dorp et Hoogewerff en soumettant à l'oxydation, au moyen du permanganate, la quinoline du goudron de houille ; Skraup l'a préparé avec l'ortho ou la p-toluquinoline. On opère au moyen d'une solution bouillante de permanganate.

Il cristallise en prismes courts, brillants, anhydres, fusibles à 222-225°, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, dans la benzine et dans l'éther. La chaleur le décompose en acide carbonique et en acide nicotinique.

Le *sel de potassium*,

$$C^{14}H^4KAzO^8 + 2H^2O^2,$$

cristallise en grosses tablettes, très solubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool (Skraup).

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^5Ba^2O^8 + H^2O^2,$$

et le *sel d'argent*,

$$C^{14}H^5Ag^2O^8,$$

sont des précipités gélatineux, qui deviennent peu à peu cristallins.

A côté des acides dicarbonés qui précèdent, on a encore décrit quelques acides isomériques ou identiques, encore peu connus :

1° L'*acide β-pyridine-dicarbonique*, qui prend naissance avec le suivant et en même temps que l'acide isocinchoméronique, lorsqu'on oxyde la lutidine par le permanganate de potassium.

Il cristallise en octaèdres microscopiques, fusibles à 244-245°, mais en se dédoublant en acide carbonique et en pyridine. Il se dissout dans 1000 parties d'eau environ ; il est également peu soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool.

Le *sel de calcium*,

$$C^{14}H^{3}Ca^{2}AzO^{8} + 2H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles peu solubles.

Le *sel de plomb* a également pour formule

$$C^{14}H^{3}Pb^{2}AzO^{8} + 2H^{2}O^{2}.$$

Le *sel de fer*,

$$C^{14}H^{3}Fe^{2}AzO^{8},$$

est un précipité blanc.

Le *sel d'argent*,

$$C^{14}H^{3}Ag^{2}AzO^{8},$$

est anhydre.

2° L'*acide γ-pyridine-carbonique* est en aiguilles soyeuses, décomposables à 241-245° en acide carbonique et en pyridine. 100 parties d'eau en dissolvent 1,58 à la température ordinaire; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^{14}H^{3}(AzH^{4})^{2}AzO^{8},$$

cristallise en aiguilles.

Le *sel d'argent*,

$$C^{14}H^{3}Ag^{2}AzO^{8},$$

est un précipité floconneux.

3° L'*acide pyridine-dicarboné*, obtenu par Böttinger en oxydant par le permanganate de potassium l'acide picoline-monocarboné, qui dérive de l'acide uvitonique.

Il cristallise en mamelons sphéroïdaux, qui fondent à 234-235°, en brunissant. Il est à peine soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, très soluble dans l'eau bouillante. Il commence à s'altérer au-dessus de 200° et se sublime en petites écailles incolores, peu solubles dans l'eau froide, en donnant un soluté qui ne se colore pas sous l'influence du sulfate ferreux. Ce corps paraît être l'acide γ-pyridine-carbonique.

La solution acide de l'acide pyridine-dicarbonique donne avec le sulfate ferreux une coloration jaune-rougeâtre; une solution de ce sel, versée sur l'acide pulvérisé, prend une coloration rouge-brun foncé.

En versant de l'acétate de cuivre dans la solution du sel ammoniacal, on obtient par concentration un précipité bleu, cristallin.

Le *sel de baryum*, qu'on obtient en précipitant le soluté du sel d'ammonium par le chlorure de baryum, est cristallin et soluble dans un excès d'eau bouillante.

Le *sel de calcium*, qui se prépare d'une manière analogue, n'est pas sensiblement soluble dans l'eau.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, cristallin, insoluble dans une solution bouillante d'acétate de plomb.

Le *sel d'argent*,

$$C^{14}H^{3}Ag^{2}AzO^{8} + 2H^{2}O^{2},$$

est anhydre, à peine soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'ammoniaque ; il est assez stable à la lumière ; soumis à l'action de la chaleur, il laisse dégager de la pyridine.

Trois des acides pyridine-dicarboniques, les acides cinchoméronique, lutidique, et pyridine-carbonique de Böttinger, fournissent le même acide pyridine-monocarboné : *l'acide* γ ou *acide isonicotianique.*

Ce fait, contraire à la théorie, a fait supposer à Ladenburg et à Roth que l'acide de Böttinger est identique avec l'acide lutidinique de Weidel et Herzig ; ils ont fait voir, en effet, que les points de fusion sont les mêmes.

En outre, d'après Vogel, les sels ont la même apparence et la même solubilité, la même hydratation : sels de magnésium avec 5 molécules d'eau ; de cuivre et de baryum avec 3 molécules, alors que celui d'argent est anhydre.

Toutefois Vogel n'a pu obtenir le sel de calcium avec 3 molécules d'eau, décrit par Weidel et Herzig, mais seulement le sel à une molécule, et un autre avec 5 molécules.

D'après Böttinger, lorsqu'on ajoute à la solution de son acide de l'ammoniaque, puis de l'acétate ou du sulfate de cuivre, le soluté reste limpide et on n'obtient des cristaux qu'après une forte concentration, tandis que le sel de cuivre de l'acide lutidinique est très peu soluble dans l'eau.

En outre, quelques gouttes de sulfate de cuivre, ajoutées à la solution aqueuse de l'acide, donnent un précipité qui se dissout dans l'ammoniaque ; à l'évaporation, on obtient un sel vert qui, abandonné dans la liqueur, se transforme en un sel bleu cristallisé ; ces caractères ne semblent pas appartenir à l'acide lutidinique (Böttinger).

4° L'*acide béronique* de Fürth, qu'on prépare en chauffant à 140°, en vase clos, avec de l'acide acétique, l'acide berbéronique :

$$C^{16}H^{5}AzO^{12} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{5}AzO^{8}.$$

Il se présente sous forme de prismes microscopiques, fusibles à 263°, insolubles dans l'eau froide et dans l'alcool, solubles dans l'eau bouillante.

Sa solution est précipitée par le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, l'acétate de cuivre ; elle n'est pas colorée par le sulfate ferreux.

C'est un acide bibasique, qui donne avec la potasse un *sel acide* et un *sel neutre.*

ACIDE PYRIDINE-DICARBONIQUE SYMÉTRIQUE.

Syn.: *acide* ββ' — ($Az : CO^2H : CO^2H = 1 : 3 : 5$).

Chauffé à 150°, l'acide pyridine-tétracarbonique, symétrique (α et ββ'), perd son eau de cristallisation et deux molécules d'acide carbonique. Il reste comme résidu l'acide ββ', un acide pyridine-dicarbonique symétrique de Hantzsch et Weiss, qu'on purifie par deux ou trois cristallisations.

On peut l'obtenir plus simplement encore : on fait bouillir l'acide tétracarbonique avec de l'acide acétique, et le corps dicarboné se dépose à l'état cristallisé.

Chauffé graduellement, il ne se décompose pas, même à 285°; il paraît se transformer, sous l'influence de la chaleur, en polymères à point de fusion élevé, car on ne peut parvenir à le fondre. Chauffé avec précaution entre deux verres de montre, il fournit un sublimé blanc d'*acide nicotianique*.

Il donne des précipités blancs, qui deviennent cristallins à l'ébullition, avec les sels d'argent et de mercure au minimum: ceux qu'il forme avec les sels de plomb, de zinc et de mercure au maximum sont déjà cristallins à froid; celui qu'on obtient avec les sels d'oxyde de fer, presque blanc à froid, passe au rouge brun à l'ébullition. Par une ébullition prolongée avec l'acétate de cuivre, il se fait un précipité bleu, insoluble dans l'eau.

Le *sel de plomb*,

$$C^{14}H^{3}Pb^{2}AzO^{8} + 2H^{2}O^{2},$$

perd son eau de cristallisation à 130°.

Le *sel d'argent*,

$$C^{14}H^{3}Ag^{2}AzO^{8},$$

cristallise avec une molécule d'eau ou avec trois équivalents d'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{5}AzO^{8}.HCl + 2H^{2}O^{2},$$

se prépare en dissolvant l'acide dans une quantité à peine suffisante d'acide chlorhydrique et en portant le soluté à l'ébullition. Il se dépose par le refroidissement des aiguilles brillantes, qui se ternissent à l'humidité et régénèrent l'acide pur sous l'influence de l'eau bouillante.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{5}AzO^{8}.HCl.PtCl^{2},$$

est en cristaux orangés, dont le poids ne varie pas à 100°.

En décomposant par la chaleur l'acide pyridine-tricarbonique, dérivé de la β-éthylquinoléine, Riedel a obtenu un acide qui fond au-dessus de 300° et

qu'il considère comme de l'*acide p-isonicotianique*, mais qui paraît identique avec l'acide ci-dessus.

Suivant Hantzsch, l'acide ββ'-pyridine dicarbonique complète la série des six acides pyridine-dicarbonés, prévus par la théorie.

II

Acides $C^{16}H^7AzO^8$.

1°

ACIDE MÉTHYLPYRIDINE-DICARBONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^7AzO^8$.
Atom. . . $C^8H^7AzO^4 = CH^3.C^5H^2Az(CO^2H)^2$.

Pour le préparer, on fait bouillir 20 parties d'aldéhydine, préparée par la méthode de Baeyer et Ador, avec de l'acide sulfurique additionné de 110 parties d'anhydride chromique, dissous dans 35 fois son poids d'eau. L'oxydation ne se produit que lentement, même en opérant à l'ébullition. Lorsqu'elle est terminée, on sature par la potasse et on distille dans la vapeur d'eau. Il passe dans le récipient un liquide aqueux, qui ne contient plus de collidine, mais qui possède une odeur désagréable, due à la présence d'une petite quantité d'une base entrevue par Baeyer et Ador, mais dont la proportion est trop faible pour être soumise à l'analyse.

Le résidu, qui reste dans la cornue, est séparé par filtration de l'oxyde de chrome, évaporé à siccité et repris par de l'alcool à 65 °/₀. A l'évaporation, l'alcool abandonne un acide organique, qu'on transforme en sel d'argent, sel qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Pour le purifier, on le chauffe pendant quelques instants avec de l'acide azotique étendu, puis on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau chaude. C'est l'acide méthylpyridine-dicarbonique ou méthyl-dicarbopyridique de Wischnegradski.

Il est en petits prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude. Lorsqu'on le chauffe graduellement, il se sublime et laisse un résidu qui se colore en jaune rougeâtre, le sulfate ferreux.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe, insoluble dans l'eau.

Le *sel de calcium* est sous forme d'aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide.

Distillé avec de la chaux, ce sel perd deux molécules d'acide carbonique et fournit de la picoline, accompagnée seulement de quelques traces de pyridine, dues sans doute à la décomposition d'un peu de picoline :

$$C^{16}H^7AzO^8 = 2C^2O^4 + C^{12}H^7Az.$$

D'après cela, la collidine de Baeyer et Ador, qui sert de point de départ pour préparer l'acide méthyl-dicarbopyridique, doit être considérée comme une triméthylpyridine (W.).

2°

ACIDE MÉTHYLQUINOLINIQUE.

Il a été préparé par Kœnigs en oxydant la lépidine, au moyen du permanganate de potassium, Il a ensuite été étudié par Van Dorp et Hoogewerff, en prenant pour point de départ la lépidine contenue dans la quinoléine brute et passant à la distillation entre 250 et 270°.

L'oxydation se fait à l'ébullition, dans une liqueur alcaline, au moyen du permanganate de potassium.

Il cristallise en prismes peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude; en évaporant lentement sa solution aqueuse, il se dépose en belles tables orthorhombiques (K.).

Il fond à 180-185° (O. et H.), à 186° (K.), en brunissant et en perdant de l'acide carbonique ; chauffé doucement, il se sublime. Sa solution aqueuse, additionnée de sulfate ferreux, donne une coloration jaune, que l'acide sulfurique fait disparaître; elle donne avec l'acétate de cuivre un précipité bleu clair, à peine soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de baryum* est difficilement soluble dans l'eau. Traitée par le nitrate d'argent, la solution barytique fournit un précipité floconneux.

Oxydé par le permanganate, l'acide libre se convertit en acide tricarbopyridique, ce qui semble indiquer que la lépidine est une méthylquinoléine (D. et H.).

3°

ACIDE PICOLINE-DICARBONIQUE.

Syn.: *acide uvitonique*.

Böttinger l'a obtenu en soumettant l'acide pyruvique à l'action de l'ammoniaque.

Il cristallise en lamelles hexagonales, microscopiques. Il donne avec l'eau un soluté qui est coloré en violet par le perchlorure de fer. Il est soluble à chaud dans l'aniline, l'acide acétique et son anhydride, le phénol, la glycérine et l'acide sulfurique; il est peu soluble dans le chloroforme bouillant, insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone.

Distillé sur la chaux sodée, l'uvitonate de calcium donne de la picoline et de l'acide carbonique :

$$C^{16}H^{7}AzO^{8} = 2C^{2}O^{4} + C^{12}H^{7}Az.$$

L'acide uvitonique est donc, d'après ce dédoublement, un acide dicarbopico-

lique, probablement symétrique, comme l'acide uvitique du groupe mésitylique (B.).

III

Acides $C^{20}H^{11}AzO^8$.

ACIDE COLLIDINE-DICARBONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{11}AzO^8$.
Atom. . . $C^{10}H^{11}AzO^4$.

Lorsqu'on fait réagir l'aldéhyde-ammoniaque sur l'éther acétyl-acétique, en présence du chlorure de zinc, il y a production d'un corps $C^{28}H^{21}AzO^8$, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{12}H^{10}O^6 + C^4H^4O^2AzH^3 = 3H^2O^2 + C^{28}H^{21}AzO^8.$$

L'oxydation de ce composé fournit un acide collidine-dicarbonique, $C^{20}H^{11}AzO^4$, que la chaux en excès décompose avec production de collidine (Hantzsch).

L'*éther diéthylique*,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^{20}H^{11}AzO^8,$$

en atomes,

$$C^{14}H^{19}AzO^4 = (C^2H^5)^2.C^{10}H^9AzO^4,$$

est un liquide qui bout à 310° et qui se combine aux acides.

III

ACIDES TRICARBONÉS

($C^{2n}H^{2n-11}AzO^{12}$)

Acides $C^{16}H^5AzO^{12}$.

I

ACIDE α-PYRIDINE-TRICARBONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^5AzO^{12} + 3\,Aq$.
Atom. . . $C^8H^5AzO^6 + 1\,^1/_2\,H^2O = C^5H^2Az(CO^2H)^3$.

Cet acide prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on oxyde, par le permanganate de potassium, la quinine, la cinchonine et la cinchonidine (Hoogewerff et Dorp, Ramsay et Dobbie); l'acide cinchonique (Skraup), la lépidine (H. et D.); l'acide α-oxycinchonique (Weidel et Cobenzl).

2° En oxydant la cinchonine par l'acide azotique (Weidel).

Pour le préparer, on fait bouillir de la cinchonidine ou de la quinidine avec une lessive de potasse, dans laquelle on ajoute, par petites portions, du permanganate de potassium, tant qu'il y a décoloration; on sépare l'oxyde de manganèse, on neutralise par l'acide azotique et on évapore rapidement. Après avoir séparé le nitre qui se dépose, on précipite par le nitrate de baryum et on décompose le précipité par une quantité calculée d'acide sulfurique. La solution concentrée laisse déposer l'acide tricarboné, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau, afin d'éliminer l'acide oxalique qui l'accompagne (H. et D.).

Skraup oxyde par le permanganate l'acide monocarboquinoléique, ce qui donne un mélange d'acide oxalique, d'acide carboquinoléique non attaqué et d'acide tricarbopyridique, mélange inséparable par cristallisation simple, mais qu'on sépare facilement par l'intermédiaire des sels de cuivre.

Il cristallise en petites tablettes rhombiques, inactives, retenant trois équivalents d'eau de cristallisation, qu'elles perdent à 115-120°; chauffé davantage, il se décompose vers 250°.

1 partie d'acide hydraté exige 95,5 parties d'eau pour se dissoudre à 9°,75, et seulement 83,9 parties à 15°. Il est très soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool, à peine dans l'éther et dans la benzine. La solution aqueuse se colore en rouge faible par le sulfate de fer.

Bouilli avec de l'acide acétique, il se dédouble en acide carbonique et en acide cinchoméronique. L'amalgame de sodium le change en ammoniaque et en acide cinchonique, $C^{14}H^{6}O^{10}$. L'acide azotique concentré et le permanganate alcalin l'attaquent difficilement; mais en solution acide, le permanganate l'oxyde rapidement.

Le perchlorure de phosphore le transforme en un chlorure qui bout sans décomposition à 205-206°, sous la pression de 40 milligrammes et qui régénère l'acide primitif sous l'influence de l'eau.

En le chauffant graduellement jusqu'à son point de fusion, il abandonne de l'acide carbonique, et le résidu, purifié par cristallisation, constitue l'acide monocarbopyridique, fusible à 305° ; en le desséchant seulement, à une température de 125°, maintenue pendant 2 heures, il reste comme résidu l'acide cinchoméronique de Weidel.

L'acide α-tricarbopyridique est tribasique. Parmi ses sels les plus caractéristiques, Skraup signale le dérivé diargentique, les sels mono et di-cuivriques.

Le *sel de potassium*,

$$C^{16}H^{2}K^{3}AzO^{12} + 0H^{2}O^{2}$$

devient anhydre à 180°.

Le *sel de baryum*,

$$C^{16}H^{2}Ba^{3}AzO^{12} + 8H^{2}O^{2},$$

s'obtient par double décomposition; il perd 14 équivalents d'eau à 100° et le reste entre 280 et 300°. Dans certains cas, il a été obtenu avec 6 molécules d'eau seulement.

Le *sel de calcium*,

$$C^{16}H^{2}Ca^{3}AzO^{13} + 7H^{2}O^{2},$$

devient anhydre à 270-280°. Il dégage de la pyridine à la distillation sèche.

Le *sel de cadmium*,

$$C^{16}H^{2}Cd^{3}AzO^{12} + 3H^{2}O^{2},$$

est un corps cristallin, insoluble dans l'eau (Weidel).

Le *sel d'argent neutre*,

$$C^{16}H^{2}AzO^{12}Ag^{3} + 2H^{2}O^{2},$$

se déshydrate déjà sous la cloche sulfurique. Il devient anhydre à 120° et se décompose à une température un peu plus élevée.

Le *sel diargentique*,

$$C^{16}H^{3}AzO^{12}Ag^{2} + H^{2}O^{2},$$

s'obtient on opérant sur une solution acidulée par l'acide azotique. Il devient anhydre à 130-140°.

Le *sel mono-argentique*,

$$C^{16}H^{4}AzO^{6}Ag + C^{16}H^{5}AzO^{12}.2H^{2}O^{2},$$

est un sel complexe, à la manière des oxalates acides de potassium. Il se prépare en dissolvant le sel triargentique dans l'acide azotique étendu. Il cristallise avec deux molécules d'eau, qui disparaissent à 120°.

II

ACIDE BERBÉRONIQUE.

Suivant Fleitmann, la berbérine ne fournit à l'oxydation que de l'acide oxalique et des produits résineux. D'après Weidel, elle fournit, dans certaines conditions, un acide azoté qui constitue l'un des acides tricarbopyridiques prévus par la théorie.

On dissout 100 parties de berbérine dans 8 à 10 fois son poids d'acide azotique concentré; la température s'élève à 70°-80° et il se dégage des vapeurs rutilantes. Si la réaction était trop énergique, il faudrait refroidir la solution qui prend une coloration d'un rouge foncé; lorsqu'elle est calmée et que la teinte est brun clair, on fait bouillir jusqu'à coloration jaune clair et on distille l'excès d'acide. Évaporé en consistance résineuse, le résidu se prend peu à peu en une bouillie cristalline, qu'on filtre à la trompe et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. On achève la purification en passant par le sel de calcium (Weidel).

L'acide berbéronique est en prismes tricliniques, durs, brillants, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Il cristallise avec une molécule d'eau et répond à la formule

$$C^{16}H^5AzO^{12} + H^2O^2.$$

Il fond à 243° (Fürth); mais à cette température il commence à se décomposer, en émettant des vapeurs irritantes et en donnant un produit sublimé. Chauffé seulement au voisinage de 100°, il devient anhydre.

Son soluté aqueux est coloré en rouge foncé par le sulfate ferreux. Il précipite par le sulfate de cuivre, l'azotate d'argent, l'acétate de plomb.

Chauffé au bain d'huile, à 215°, dans un courant d'hydrogène, il donne un sublimé blanc, fusible à 228°, et qui n'est autre chose que l'acide nicotinique; à 245°, dans les mêmes conditions, le sublimé ne fond qu'à 307° et se confond avec l'acide isonicotinique.

Chauffé à 140°, en tubes scellés, avec de l'acide acétique, il se transforme, par perte d'acide carbonique, en un acide dicarbopyridique, qui cristallise en prismes microscopiques, fusibles à 263° (F.)

C'est un acide tribasique, susceptible de s'unir aux acides forts, comme l'acide chlorhydrique, avec lequel il forme une combinaison cristallisée qui se décompose à 100°

Le *sel neutre de potassium*,

$$C^{16}H^2K^3AzO^{12} + 9Aq,$$

le sel mono-acide,

$$C^{16}H^3K^2AzO^{12} + 3H^2O^2,$$

et le sel *diacide*,

$$C^{16}H^4KAzO^{12} + 3Aq,$$

sont colorés, comme l'acide libre, par les sels ferreux.

Le premier cristallise en gros prismes, assez solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool absolu; le second est en tablettes brillantes, rhombiques; le troisième est en aiguilles, peu solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de calcium*,

$$C^{16}H^2Ca^3O^{12} + 4H^2O^2,$$

est en petites aiguilles brillantes, fort peu solubles, qui perdent leur eau de cristallisation à 150°.

Distillé avec un excès de chaux, il fournit une petite quantité de pyridine.

Le *sel de cadmium*,

$$C^{16}H^2Cd^3AzO^{12} + 2H^2O^2,$$

est en petites aiguilles nacrées, feutrées, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel d'argent*,

$$C^{16}H^2Ag^3AzO^{12},$$

est une poudre cristalline, blanche, insoluble dans l'eau.

L'acide berbéronique n'est précipité qu'à l'ébullition par l'acétate de cuivre, et le précipité se redissout par le refroidissement, caractère qui le distingue nettement de l'acide oxycinchoméronique, avec lequel il présente beaucoup de ressemblance.

III

ACIDE β-PYRIDINE-TRICARBONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^5AzO^{12} + 5Aq.$
Atom. . $C^8H^5AzO^6 + 2\,{}^1/_2H^2O.$

Il résulte de l'oxydation de l'acide uvitonique (acide picoline-dicarbonique) par un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique, ou mieux par le permanganate de potassium. Dans le dernier cas, on traite une molécule d'uvitonate potassique par deux molécules de permanganate étendu ; une fois la réaction terminée, on filtre bouillant, on acidifie et on évapore, on enlève la matière organique par l'alcool éthéré ; ce dernier, à l'évaporation, laisse un mélange d'acide uvitonique et d'acide tricarbopyridique, qu'on sépare au moyen de l'eau chaude.

Il cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, hydratées. L'acide anhydre fond à 244°, en se colorant. Ses solutés passent au rouge violacé sous l'influence du sulfate ferrique.

Le *sel de baryum*,

$$C^{16}H^2Ba^3AzO^{12} + H^2O^2,$$

qui est amorphe, devient cristallin sous l'influence de la chaleur, et, en cet état, il contient une molécule d'eau : c'est le sel le plus caractéristique (Böttinger).

En traitant l'*acide aniluvitonique*,

$$C^{22}H^9AzO^4 + H^2O^2,$$

par une solution étendue de permanganate de potassium, Böttinger a isolé un acide tricarbopyridique, qu'il identifie avec le précédent.

Suivant Voigt, on obtient encore le même corps en oxydant la β-collidine de Hantzsch.

Pour effectuer cette oxydation, on chauffe la base au bain-marie, par portions de 7 à 8 grammes, avec le permanganate de potassium, soit une molécule de base pour 6 molécules de sel. Après décoloration, le précipité manganique est épuisé par l'eau bouillante, la collidine inaltérée est entraînée dans un courant de vapeur d'eau, puis la liqueur filtrée et concentrée est saturée par un léger excès d'acide sulfurique. Après un repos de 24 heures, on sépare un précipité formé d'un mélange d'acides lutidine-carbonique, picoline-dicarbonique et pyridine-tricarbonique; on éthérifie ce mélange en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique dans sa solution alcoolique. L'éther pyridine-tricarbonique se sépare aisément, car il est seul solide et cristallisable; après l'avoir purifié par cristallisation dans l'alcool, on le saponifie par la baryte, on décompose le sel de baryum par l'acide sulfurique et on fait cristalliser l'acide libre dans l'eau.

Ainsi préparé, l'acide β-pyridine-tricarbonique est en aiguilles agrégées, sphéroïdales, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, encore moins dans l'éther; sa saveur est acide, puis amère. Il fond à 217°, mais en perdant de l'acide carbonique.

Ses sels sont peu solubles ou insolubles dans l'eau, à l'exception des sels alcalins et du sel de magnésium.

Le *sel neutre de potassium*,

$$C^{16}H^2K^3AzO^{12} + 5H^2O^2,$$

cristallise en longs prismes brillants.

Le *sel monopotassique*, qui retient une molécule d'eau, se prépare en ajoutant de l'acétate de potassium à l'acide libre. Il cristallise en courtes aiguilles peu solubles.

Le *sel de baryum*, comme on l'a vu plus haut est un précipité amorphe, qui devient cristallin en s'hydratant. D'après Voigt, il est hygroscopique et peut perdre jusqu'à 3 molécules d'eau.

Le *sel de magnésium*,

$$C^{16}H^2Mg^3AzO^{12} + 6H^2O^2,$$

cristallise en petites aiguilles blanches, solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est en petits cristaux, renfermant 6 molécules d'eau, retenant encore une partie de leur eau de cristallisation à 120°.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe.

L'*éther*,

$$(C^4H^4)^3.C^{15}H^5AzO^{12},$$

cristallise en aiguilles fusibles à 127°,5. Il est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, ainsi que dans l'alcool, surtout à chaud. Chauffé à 160° avec de l'ammoniaque alcoolique, il fournit un amide cristallisable, en aiguilles fusibles à 280°, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau. Par une saponification partielle, on obtient un mélange d'éther primaire et d'éther secondaire.

L'acide pyridique tricarbonique n'est pas altéré par l'acide acétique cristallisable, même à l'ébullition; chauffé seul, il résiste jusqu'à 200° ; entre deux verres de montre, il fournit un sublimé contenant plusieurs acides carbonés inférieurs, notamment de l'acide isonicotianique (Voigt).

V

ACIDE γ-PYRIDINE-TRICARBONÉ.

Il a été trouvé par Riedel en oxydant par le permanganate l'acide β-benzoquiniolèine-carbonique.

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et la solution est colorée en jaune-rougeâtre par le sulfate ferreux.

Le *sel de cuivre* est très peu soluble dans l'acide acétique.

Chauffé à 145°-150°, il se ramollit, se boursoufle, perd de l'acide carbonique et se transforme en acide γ-pyridine-monocarbonė.

Riedel a proposé le schéma suivant pour représenter ce quatrième acide tricarbopyridique :

CH
4
$HO^2C.C$ 5 — 3 $C.CO^2H$
$HO^2C.C$ 6 — 2 CH
1
Az

IV

ACIDES TÉTRACARBONÉS

ACIDE PYRIDINE-TÉTRACARBONIQUE SYMÉTRIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^5AzO^{16} + H^2O^2$.
Atom. . . $C^9H^5AzO^8 + H^2O = C^5H(CO^2H)^4Az$.

Syn. : acide $\alpha\alpha'\beta\beta'$(Az : $(CO^2H)^4 = 1:2:3:5:6$).

Le pyridine-dicarbonate de potassium, obtenu en saponifiant l'éther lutidine-dicarbonique par un excès de potasse alcoolique, s'oxyde sous l'influence d'une solution de permanganate de potassium, contenant quatre molécules de ce sel. On transforme l'acide en sel d'argent, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide pyridine-tétracarbonique symétrique cristallise avec une molécule d'eau. Il est en aiguilles brillantes, facilement solubles dans l'eau. Chauffé à 150° il perd son eau de cristallisation et deux molécules d'acide carbonique puis se transforme en acide pyridine dicarbonique symétrique.

Il précipite en blanc les sels de plomb, d'argent et de mercure au minimum; à l'ébullition, il donne avec les sels de cuivre un précipité bleu clair; avec les sels ferreux, une coloration bleu-rougeâtre à froid. Les sels de calcium et de baryum cristallisent lentement et sont précipités à l'état amorphe par l'ammoniaque.

Le *sel de calcium*,

$$C^{18}H^5Ca^2AzO^{16} + 2H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles brillantes, avec deux molécules d'eau; il perd la première vers 150°, et la seconde en se décomposant.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{18}HCu^4AzO^{16} + 5H^2O^2,$$

est un précipité complètement insoluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*,

$$C^{18}HAg^4AzO^{16} + 2H^2O^2,$$

perd son eau de cristallisation à 110°.

L'acide tétracarbonique ne donne ni chlorhydrate ni sel de platine.

Acide dipyridine tétracarbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{10}Az^{2}O^{16}$ (?).
Atom. . . $C^{14}H^{10}Az^{2}O^{8}$ (?).

Corps obtenu par Claus en oxydant la di-quinoléine.

Il cristallise en petites aiguilles, qui sont très solubles dans l'eau chaude et qui fondent à 96°.

Il est peu soluble dans l'éther, qui l'abandonne à l'évaporation sous forme d'une masse résinoïde.

CHAPITRE XIII

BASES $C^{2n}H^{2n-7}Az$ ET $C^{2n}H^{2n-9}Az$.

Entre les bases pyridiques et quinoléiques viennent prendre place un certain nombre d'alcaloïdes peu importants et encore peu connus, appartenant pour la plupart à la série aromatique. On va les indiquer brièvement dans le présent chapitre.

I

BASES $C^{2n}H^{2n-7}Az$.

I. Bases $C^{16}H^9Az$.

P-AMIDO-ACÉTOPHÉNONE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^9AzO^2 = C^{16}H^7(AzH^2)O^2$.
Atom. . . $C^8H^9AzO = C^2H^3O.C^6H^4.AzH^2$.

$(AzH^2 : C^2H^3O = 1 : 4)$.

On chauffe à l'ébullition, pendant 4 à 5 heures, un mélange d'aniline, d'anhydride acétique et de chlorure de zinc; on fait bouillir le produit brut de la réaction dans l'acide chlorhydrique, puis on ajoute un excès de soude : il se précipite une huile brune, qu'on débarrasse de l'aniline libre par distillation dans la vapeur d'eau. On épuise le résidu par l'eau bouillante, pour laisser de côté une matière résineuse, et on concentre les solutions réunies. Le rendement est de 50 à 60 % du poids de l'aniline employée (Klingel).

Le *paramido-acétophénone* cristallise en faisceaux aiguillés, fusibles à 105°-106°. Il est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, peu dans

l'eau froide, la benzine et l'éther de pétrole. Il bout sans décomposition à 293°-295°. Les sels, qui sont bien cristallisés, sont solubles dans un excès d'acide et se décomposent à 100°; ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles, très solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est plus soluble dans l'éther et dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool.

Le *sulfate* est moins soluble que le chlorhydrate.

L'*oxalate* est très soluble.

L'*acétyl-amido-acétophénone*,

$$C^4H^2O^2(C^{16}H^9AzO^2),$$

se prépare en faisant bouillir la base pendant une heure avec l'anhydride acétique, ce qui fournit une huile brunâtre, qui se prend en masse par le refroidissement.

Il cristallise dans l'eau chaude en petites aiguilles blanches fusibles à 166°-167°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

L'amido-acétophénone fournit par le nitrate de sodium un dérivé diazoïque, que l'eau dédouble à l'ébullition en *oxy-acétophénone* ou *acétylphénol*

$$C^{16}H^6O^2(H^2O^2).$$

Diméthylamido-acétophénone.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{13}AzO^2 = (C^2H^2)^2(C^{16}H^9AzO^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}HzO = C^2H^3O.C^6H^4.Az(CH^3)^2$.

Dérivé obtenu en chauffant à 100° pendant 3 heures, en tubes scellés, 1 partie de base avec 5 partie d'iodure de méthyle. On chasse au bain-marie l'excès d'iodure, on dissout le résidu dans l'éther et on enlève l'iode libre par l'hyposulfite de sodium. A l'évaporation, il reste une masse cristalline, qu'on fait digérer avec de l'eau et de l'oxyde d'argent; on agite avec de l'éther et on distille. L'huile jaune, qui passe après l'éther, se prend en une masse cristalline, qu'on dissout dans l'éther et qu'on précipite par l'éther de pétrole.

Le diméthylamido-acétophénone cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles à 58-59°, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther (K.).

II. Bases $C^{18}H^{11}Az$.

1°

O-AMIDO-M-ACÉTYLTOLUÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{11}AzO = C^6H^3.C^2H^3O.CH^3.AzH^2$

($CH^3 : AzH^2 : C^2H^3O = 1 : 2 : 5$).

On chauffe, pendant 8 à 9 heures, 1 partie d'o-toluidine avec 2 parties de chlorure de zinc et 3 à 4 parties d'anhydride acétique, puis on fait bouillir pendant 1 heure le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique concentré. Une addition d'eau précipite une résine brune; la liqueur filtrée, précipitée par la soude en excès, laisse déposer une huile brune, qu'on chauffe dans un courant de vapeur d'eau. Par cristallisation dans l'eau bouillante, on obtient finalement des aiguilles blanches, fusibles à 102°, bouillant à 280°-284°, tandis que l'acétoluide isomérique bout à 296°.

L'o-amido-m-acétyltoluène est insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole, soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Il donne des sels bien cristallisés, comme son homologue inférieur, l'amido-acétophénone.

L'*acétamido-acétyltoluène*,

$$C^4H^2O^2(C^{18}H^{11}AzO^2),$$

se prépare en chauffant la base avec de l'anhydride acétique; on dissout la masse demi-solide dans l'eau chaude, on neutralise par le carbonate de sodium, et, par concentration, il se dépose une masse cristalline, qu'on purifie dans l'alcool chaud.

Il cristallise en petits prismes blancs, fusibles à 143-144°, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Le *diméthylamido-acétyltoluène*,

$$(C^2H^2)^2(C^{18}H^{11}AzO^2),$$

se prépare comme le diméthylamido-acétophénone.

Il cristallise, dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, sous forme de prismes aplatis, jaunâtres, fusibles à 85°, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole (Klingel).

2°

HYDROMÉTHYLKÉTOL.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^9H^{11}Az = C^6H^4 \langle {CH^2 \atop AzH} \rangle CH.CH^3$.

On chauffe une solution chlorhydrique concentrée de méthylkétol avec de l'étain en excès, jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus de coloration rouge avec un copeau de sapin imprégné d'acide chlorhydrique. On sature alors par la soude et on distille dans un courant de vapeur d'eau. On épuise le liquide distillé par l'éther; ce dernier s'empare de l'hydrométhylkétol et l'abandonne à l'évaporation sous forme d'une huile incolore, plus dense que l'eau, à odeur caractéristique (Jackson).

L'hydrométhylkétol est une base puissante, qui donne avec les acides des sels cristallisés.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en petites aiguilles jaune orange, décomposables par l'eau.

Nitrosohydro méthylkétol.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}(AzO^2)Az$.
Atom. . . $C^9H^{10}(AzO)Az$.

On ajoute à une solution chlorhydrique d'hydrométhylkétol de l'azotite de sodium, non en excès; on épuise par l'éther et on évapore : il reste comme résidu des cristaux fusibles à 54-55°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne bouillante.

Le nitrosohydrométhylkétol donne avec l'acide sulfurique une solution violette, avec l'acide chlorhydrique un soluté rouge. Attaqué par l'étain et l'acide chlorhydrique, il reproduit son générateur, avec formation d'ammoniaque, réaction qui permet de considérer l'hydrométhylkétol comme une base secondaire.

Acétylhydrométhylkétol.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{15}AzO^2 = C^4H^2O^2(C^{18}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{13}AzO = C^9H^{10}Az(C^2H^3O)$.

On fait bouillir l'hydrométhylkétol avec de l'anhydride acétique en excès, on

verse dans l'eau le produit de la réaction, on neutralise et on épuise par l'éther. A l'évaporation, l'éther abandonne un liquide sirupeux, qui cristallise dans un mélange réfrigérant, et qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne.

Aiguilles radiées, très solubles dans les dissolvants, excepté dans l'eau, fondant à 55-56°. C'est une base faible, donnant un chloroplatinate cristallisé.

3°

TÉTRAHYDROQUINOLÉINE.

(Voyez : HYDROQUINOLÉINES.)

4°

ACÉTONE-ANILINE

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}Az = C^6H^4(C^{12}H^7Az)$.
Atom. . . $C^9H^{11}Az$.

En chauffant des quantités équivalentes d'acétone et d'aniline, et en ajoutant par petites portions de l'anhydride phosphorique, avec la précaution de refroidir, on forme un mélange qu'on chauffe en vase clos, pendant deux jours, à 180°. Il en résulte une masse visqueuse, brune, qui abandonne à la distillation une base ayant pour formule $C^{18}H^{11}Az$, et passant à 200-220° :

$$C^6H^6O^2 + C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^{18}H^{11}Az.$$

Toutefois, d'après Pauly, la réaction est loin d'être aussi simple.

Lorsqu'on chauffe pendant trois jours, à 180°, une molécule de chlorhydrate d'aniline avec trois molécules d'acétone, on obtient une masse sirupeuse, brune, à fluorescence violette, fournissant à la distillation une base passant à 230° environ, ayant la fluidité de l'aniline et se résinifiant rapidement au contact de l'air ; elle se combine aux acides, mais ses sels sont inscristallisables, y compris le chloroplatinate. Pauly admet que ce corps est un mélange de la base d'Engler et Heine avec le dérivé acétonique $C^{24}H^{15}Az$.

5°

STYRYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}Az = (C^{18}H^8)AzH^3$.
Atom. . . $C^9H^{11}Az = C^9H^9.AzH^2$.

On fait réagir à 100° l'ammoniaque, en solution alcoolique, sur le chlorure de styryle, $C^{18}H^9Cl$.

L'éther l'abandonne à l'évaporation sous forme de petits cristaux (Ramdohr).

III. Tétrahydrométhylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{13}Az = C^2H^2(C^{18}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}Az = C^6H^4 \begin{cases} CH^2.CH^2. \\ AzH.CH(CH^3). \end{cases}$

Jackon a préparé cette base en prenant pour point de départ le méthyl-phényl-acétone, provenant de la distillation d'un mélange d'acétate et d'hydrocinnamate de calcium. Cet acétone est un liquide incolore, bouillant à 234°, sous la pression de $0^m,725$. Traité par l'acide nitrique fumant, refroidi à — 15°, puis par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit avec la vapeur d'eau une base huileuse, qu'on enlève avec de l'éther et qu'on purifie en passant par le chlorhydrate.

La tétraméthylhydroquinoléine est une base douée d'une odeur faible, non désagréable ; elle bout à 243-244°.

Traitée par l'azotite de sodium, sa solution chlorhydrique fournit de petites gouttelettes huileuses, probablement un dérivé nitrosé ; elle est oxydée facilement par une solution alcaline de permanganate de potassium.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{13}Az.HCl,$$

qui cristallise en belles aiguilles, est peu soluble dans l'eau ; il est très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le *chloroplatinate*, ordinairement pâteux au moment de sa préparation, cristallise en petites croûtes consistantes. Il est insoluble dans l'eau.

IV. Amylidène-aniline.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{11}H^{15}Az$.

(Voyez p. 447.)

V. Déhydropentacétonamine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{23}Az$.
Atom. . . $C^{15}H^{23}Az$.

(Voyez : Bourgoin, *Aldéhydes et Acétones*, t. VII, p. 283.)

VI. Cholestérylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{52}H^{45}Az$.
{ Atom. . . $C^{26}H^{45}Az = C^{26}H^{43}.AzH^2$.

Base qui se prépare, d'après Löbisch, en traitant le chlorure cholestérique, $C^{52}H^{43}Cl$, par l'ammoniaque alcoolique : on chauffe à 100°, en vase clos.

Elle cristallise aisément dans l'alcool en lamelles irisées, fusibles à 104°.

D'après Walitzky, l'ammoniaque alcoolique ne réagit pas sur le chlorure cholestérique, même à 130°. Au-dessus de 160°, il y a formation d'un chlorure, ayant pour formule $C^{104}H^{85}Cl$.

II

BASES $C^{2n}H^{2n-9}Az$.

I. Bases $C^{14}H^5Az$.

Formules { Equiv. . . $C^{14}H^5Az$.
{ Atom. . . $C^7H^5Az = C^6H^4 \langle {Az \atop \| \atop CH}$.

En attaquant l'aldéhyde o-nitrobenzoïque par le zinc et l'acide acétique, Rudolph a isolé cette base en distillant dans un courant de vapeur d'eau, après avoir rendu la liqueur franchement alcaline.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^5Az.HCl,$$

cristallise en paillettes incolores.

Par l'action du chlorure et de l'acide chlorhydrique sur le même dérivé nitré, on obtient la base monochlorée $C^{14}H^4ClAz$, qui se présente sous forme de cristaux plats, fusibles à 82-84°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^4ClAz.HCl + H^2O^2,$$

cristallise en paillettes roses, ayant l'aspect de l'acide benzoïque [1].

1. Rudolph, *Deuts. Chem. Gesellschaft*, t. XIII, p. 310.

II. Bases $C^{16}H^7Az$.

1°

INDOL.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^7Az$.
Atom. . . $C^8H^7Az = C^6H^4 \langle {CH \atop AzH} \rangle CH$.

Terme ultime de la réduction de tous les corps de la série de l'indigo, paraissant se rattacher au styrolène. Son histoire se rattache à celle des amides (Voir *Amides*, par Chastaing).

2°

ANHYDROBASES.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^7AzO^2$.
Atom. . . C^8H^7AzO.

1° Le *méthénylamido-o-crésol*,

en atomes

$$C^8H^7AzO = CH \langle {Az \atop O} \rangle C^6H^3.CH^3 (CH^3 : O : Az = 1 : 2 : 3),$$

obtenu en distillant une molécule de chlorhydrate d'o-amido-o-crésol avec du formiate de soude.

Corps cristallin, fusible à 58-59°, bouillant vers 200°.

2° Le *méthénylamido-p-crésol*,

en atomes

$$C^8H^7AzO = CH \langle {Az \atop O} \rangle C^6H^3.CH (CH^3 : O : Az = 1 : 4 : 3),$$

s'obtient comme le précédent, au moyen du m-amido-p-crésol. Corps cristallin, fusible à 45-46° (Hofmann, Müller).

3°

MÉTHYLKÉTOL.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^9Az$.
Atom. . . $C^9H^9Az = C^6H^4 \langle {CH \atop AzH} \rangle C.CH^3$.

Cette base, qui est isomérique avec le scatol, a été préparée en 1880 par Baeyer et Jackson en réduisant l'acétone benzylméthylique.

On ajoute l'acétone, par petites portions, dans quatre fois son poids d'acide nitrique refroidi à zéro ; le liquide est versé dans l'eau glacée, neutralisé par la soude, épuisé par l'éther. A l'évaporation, il reste un mélange de produits nitrés, qu'on traite directement par l'ammoniaque et la poudre de zinc; la réaction, qui commence à froid, est terminée au réfrigérant ascendant ; à la fin, on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Le méthylkétol se sépare en aiguilles peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 56° et bouillant sans décomposition. Son odeur rappelle celle de l'indol.

Il colore en rouge le bois de sapin, imprégné d'acide chlorhydrique. Cet acide le dissout aisément, et, par une ébullition prolongée, le liquide se colore en rouge, la base étant alors plus ou moins altérée. L'acide azoteux le colore en jaune, puis donne un précipité jaune, pulvérulent.

Lorsqu'on additionne d'un peu de soude une solution concentrée de méthylkétol et qu'on ajoute du permanganate de potassium tant qu'il y a décoloration, l'addition d'un acide précipite de l'*acide acétyl-o-amidobenzoïque*,

$$C^{18}H^9AzO^6.$$

Cet acide, qui est soluble dans l'eau chaude, l'acide acétique, l'alcool, l'éther, fond à 179-180° ; l'acide chlorhydrique le dédouble en acides acétique et anthranilique. Il est d'ailleurs identique avec celui qu'on obtient directement au moyen de l'anhydride acétique et de l'acide anthranilique.

Traité par le perchlorure de phosphore, il fournit deux dérivés chlorés, ayant pour formules

$$C^{18}H^8ClAzO^6 \text{ et } C^{12}H^7Cl^4AzO^6.$$

De l'ensemble de ces faits Jackson admet que le méthylkétol doit être représenté par la formule atomique suivante :

$$C^9H^9Az = C^6H^4.CH : C.CH^3.$$
$$\diagdown AzH \diagup$$

Acétylméthylkétol.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}AzO^{2} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{18}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}AzO = C^{9}H^{8}Az(C^{2}H^{3}O)$.

On fait bouillir, pendant six heures environ, le méthylkétol avec un grand excès d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium. En chassant l'excès d'anhydride et en ajoutant de l'eau, il se sépare une masse résineuse, qu'on lave avec un peu d'alcool, puis qu'on fait cristalliser dans la benzine.

Ce dérivé acétylé cristallise en belles aiguilles incolores, fusibles à 195-196°. Il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

La soude ne l'attaque pas à chaud ; par une ébullition de quelques minutes avec l'acide chlorhydrique, il est décomposé avec régénération de méthylkétol.

Il jouit de propriétés basiques faibles.

Le *chloroplatinate* est un sel cristallisable en aiguilles, décomposables par l'eau.

Le *picrate* est en fines aiguilles, d'un jaune-rougeâtre.

L'eau de brome donne avec le méthylkétol une coloration bleue très fugace. L'acide azoteux colore en jaune une solution acidulée.

IV. Base $C^{20}H^{11}Az$.

Elle prend naissance, à côté du pyrrol, de la méthylamine, etc., lorsqu'on distille avec de la chaux le chlorozincate double de nicotine (Laiblin).

Liquide jaunâtre, à odeur repoussante, bouillant à 250-270°, à peine soluble dans l'eau. La solution chlorhydrique, à l'ébullition, se colore en rouge sombre sous l'influence du chlorure platinique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est un précipité carmin, assez soluble à chaud dans l'alcool ; l'acide sulfurique dilué le dissout en prenant une teinte rouge carmin très intense.

V. Carbazoline.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{15}Az$.

Cette base prend naissance lorsqu'on chauffe, en tubes scellés, 6 parties de carbazol avec 2 parties de phosphore rouge et 7 à 8 parties d'acide iodhydrique,

Après 8 à 10 heures de chauffage à 200-220°, on étend d'eau le produit de la réaction, on fait bouillir et on filtre; on précipite la base par l'ammoniaque et on la purifie par cristallisation dans l'alcool.

La carbazoline cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 90°, sublimables, bouillant à 296-297°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; elle se dissout également dans les acides; avec l'acide nitrique à 1,45, l'eau précipite des dérivés di, tri et tétranitrés.

C'est une base très stable, qui n'est attaquée ni par la potasse fondante, ni par la chaux sodée: les oxydants la détruisent aisément, mais les produits d'oxydation sont mal connus. Le perchlorure de fer colore sa solution chlorhydrique en brun, puis il se forme des flocons bruns au sein de la liqueur. Elle donne avec les acides des sels cristallisables (Graebe et Glaser).

Le *chlorhydrate de carbazoline*,

$$C^{24}H^{15}Az.HCl,$$

se prépare en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée de la base; il se sépare un liquide sirupeux, qui finit par se prendre en masse. Le sel alors cristallise en tables incolores, solubles dans l'eau, l'alcool, la benzine; il donne de l'*hydrocarbazol*, $C^{24}H^{15}Az$, lorsqu'on le chauffe entre 250 et 300°.

Le *bromhydrate*,

$$C^{14}H^{15}Az.BrH,$$

est en tables solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, qu'on obtient en dissolvant la base dans l'acide bromhydrique chaud et en refroidissant graduellement la dissolution. Il se comporte sous l'influence de la chaleur comme le chlorhydrate.

L'*iodhydrate*,

$$C^{24}H^{15}Az.HI,$$

s'obtient en dissolvant la carbazoline dans de l'acide iodhydrique, exempt d'iode.

Cristaux tabulaires, solubles dans l'eau, l'alcool et la benzine.

L'*éthyl-carbazoline* se forme à l'état d'*iodhydrate*,

$$C^4H^4(C^{24}H^{15}Az).HI,$$

lorsqu'on chauffe à 100° la base en solution alcoolique avec de l'iodure d'éthyle. En chassant l'excès d'alcool et d'iodure, il reste un liquide sirupeux, qui se remplit de cristaux sous la cloche sulfurique. On purifie le produit par cristallisation dans l'eau chaude. Cet iodhydrate est en tables épaisses, solubles dans l'eau chaude (Graebe et Behagel van Adlerskron).

L'*acétyl-carbazoline*,

$$C^4H^2O^2(C^{24}H^{15}Az),$$

se prépare en chauffant à 100-120° l'anhydride acétique avec la carbazoline; on purifie par l'eau, et on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

Aiguilles incolores fusibles à 98°, solubles dans l'alcool et dans l'éther (G. et B.).

VI. Benzaldiacétonamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{17}AzO^2$. Atom. . . $C^{13}H^{17}AzO$.

(Voyez : *Benzyldiacétonamine;* Bourgoin, *Aldéhydes*, t. VII, p. 289.)

VII. Vanillodiacétonamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{19}AzO^2$. Atom. . . $C^{14}H^{19}AzO$.

(Voyez : Bourgoin, *Aldéhydes*, t. VII, p. 857.)

VIII. Base $C^{30}H^{21}AzO^4$.

On sait que Ludenburg a donné le nom d'*alcamines*, puis d'*alkines*, à des bases tertiaires oxygénées, pouvant distiller sans décomposition, possédant à la fois les propriétés de l'ammoniaque et des alcools. Elles s'éthérifient en effet lorsqu'elles sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique et les éthers ainsi formés possédant des propriétés basiques : ce sont les *alcaméines* de Ladenburg.

La base $C^{30}H^{21}AzO^4$ est l'*alcaméine cinnamique*. Bien qu'elle soit difficile à isoler à l'état de pureté, elle se forme cependant aisément au moyen de l'acide cinnamique et de la diéthyléthoxylamine, en présence de l'acide chlorhydrique.

Le *picrate*,

$$C^{30}H^{21}AzO^4.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles [1].

1. *Soc. ch.*, t. XXXVII, p. 62.

ACIDES CARBONÉS DES BASES $C^{2n}H^{2n-9}Az$.

ACIDE QUINOLIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^6Az^2O^8 = C^{18}H^6(AzO^4).AzO^4$.
{ Atom. . . $C^9H^6Az^2O^4 = C^9H^6(AzO^2)AzO^2$.

Suivant Weidel, lorsqu'on oxyde la cinchonine par l'acide nitrique, d'une densité de 1, 4, il se forme au moins cinq acides différents :

1° L'acide quinolique, $C^{18}H^6Az^2O^8$;

2° L'acide cinchoméronique, $C^{14}H^5AzO^8$;

3° L'acide cinchoninique, $C^{20}H^7AzO^4$;

4° L'acide oxycinchoméronique ou acide tricarbopyridique, $C^{16}H^5AzO^{12}$;

5° L'acide $C^{32}H^{18}Az^2O^5$, déjà entrevu par Willm et Caventon, possédant la propriété, ainsi que ses sels, de réduire la liqueur cupro-potassique. La cinchonidine fournit les mêmes produits à l'oxydation.

L'acide cinchoninique donne de l'acide quinolique et de l'acide cinchoméronique sous l'influence de l'acide azotique. L'acide quinolique est le premier terme de cette oxydation, car il fournit directement l'acide cinchoméronique par l'action de l'acide azotique. Le fait de la transformation d'un dérivé quinolique en acide pyridine-dicarbonique est d'ailleurs conforme à la production d'un acide de la formule $C^{14}H^5AzO^8$, par l'oxydation de la quinoline (Hoogewerf et von Dorp).

Pour préparer l'acide quinolique, on dissout 500 grammes de cinchonine pure dans huit à dix fois son poids d'acide nitrique et on chauffe le produit dans une cornue spacieuse. Après une ébullition suffisamment prolongée, il s'établit une vive réaction, le liquide se colore en jaune et il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes; on cesse alors de chauffer, et, lorsque la réaction est calmée, on reprend l'ébullition, en ajoutant de temps en temps de l'acide nitrique, jusqu'à ce que la solution donne avec l'ammoniaque un précipité soluble dans un excès de réactif ; toutes ces opérations sont longues, car elles exigent de 70 à 80 heures.

En distillant l'excès d'acide et en concentrant le résidu au bain-marie, il reste une masse épaisse, rouge, qu'on dissout dans 5 à 6 litres d'eau. Après 24 heures de repos, on sépare le liquide (A) d'un sédiment grenu, jaune (B), qu'on lave à l'eau ; on agite le liquide A avec de l'éther, dernier véhicule qui laisse à l'évaporation une masse confusément cristalline (C). On réunit les dépôts B et C, on les dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud : par le refroidissement il se dépose de petites aiguilles enchevêtrées, constituant une combinaison chlorhydrique d'acide quinolique, dédoublable par l'eau. En réduisant cette combinaison dans l'acide chlorhydrique étendu, on

ajoute un peu de noir lavé, on filtre bouillant et on ajoute beaucoup d'eau : l'acide quinolique se précipite en petites aiguilles incolores.

Les autres acides restent dans les premières eaux mères, étant beaucoup plus solubles dans l'eau que l'acide quinolique.

L'acide quinolique est sous forme de petits cristaux anhydres, rappelant par leur aspect celui du sulfate de quinine. Leur saveur est amère. Ils sont peu solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau ; mais cette solubilité est augmentée par la présence d'un acide minéral.

Il est coloré en rouge par la potasse et l'ammoniaque ; seulement la coloration est fugace.

Il engendre avec les acides des sels qui cristallisent mal ; obtenus par précipitation, ils peuvent être lavés sans décomposition.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^6Az^2O^8.HCl,$$

est sous forme de longues aiguilles, qui se déposent par le refroidissement d'une solution de l'acide dans l'acide chlorhydrique étendu. L'eau pure dédouble ce sel.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^6Az^2O^8.HCl.PtCl^2,$$

cristallise lentement en aiguilles d'un jaune orange.

Le *sel d'argent*,

$$C^{18}H^5AgAz^2O^8,$$

d'abord gélatineux, devient peu à peu cristallin. Il résiste assez bien à l'action de la lumière.

Lorsqu'on chauffe l'acide quinolique, il fond et une partie se sublime, tandis que l'autre se décompose.

Chauffé avec de la chaux, il fournit un liquide huileux, dont l'odeur rappelle celle de l'huile animale de Dippel.

Traité par le brome et l'eau, il fournit un dérivé qui présente la composition d'une *quinoléine hexabromée*, $C^{18}HBr^6Az$, corps cristallisant en aiguilles feutrées, fusibles à 88-89°, qu'on isole et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Par substitution inverse, ce dérivé bromé fournit une huile qui possède les propriétés de la quinoléine.

Chauffé avec de l'acide nitrique, vers 170°, l'acide quinolique se transforme en acide cinchoméronique (Weidel et Schmidt).

CHAPITRE XIV

BASES QUINOLÉIQUES

$(C^{2n}H^{2n-11}Az)$.

En 1834, Runge retira du goudron de houille six corps différents, qu'il désigna sous les noms suivants : Kyanol, leukol, pinol, acides rosolique, carbolique et brunolique. En 1843, Hofmann démontra que le kyanol n'était autre chose que l'aniline; il donna le moyen de séparer cette base du leukol, dernier corps qu'il rapprocha de la base artificielle, obtenue la même année par Gerhardt, en soumettant les alcalis du quinquina à l'action de la potasse caustique.

« Exprimée en centièmes, la composition de la quinoline de Gerhardt ne « diffère pas beaucoup de celle du leukol, et ces deux corps possèdent une « odeur singulièrement analogue. Mais je me convainquis bien vite de leur « dissemblance, car ils ne se conduisent point du tout de la même manière en « présence d'une solution d'acide chromique : la quinoline et ses sels pro- « duisent alors un précipité cristallin d'un bel orangé, tandis que le leukol, « en s'oxydant, se convertit en une huile noire, résinoïde[1]. »

Peu de temps après, Hofmann reconnut que la différence d'action de l'acide chromique devait être attribuée à des impuretés, et que le leukol auquel il donne le nom de *leucoline*, fournissait un chromate bien cristallisé.

D'autre part, Laurent, en étudiant la quinoline retirée de la quinine par le procédé de Gerhardt, reconnut que ce corps était un mélange, le chloroplatinate correspondant n'étant pas un produit homogène[2]. A la suite d'une étude approfondie, Williams Greville démontra que le leukol de Runge et la quinoléine de Gerhardt ne sont pas les produits purs, mais un mélange de plusieurs bases homologues, ce qui était exact. Admettant, en outre, que les bases du goudron de houille sont isomériques avec celles qui proviennent des alcaloïdes des quinquinas, notamment de la cinchonine, il donna aux premières le nom de *bases leucoliques*, et aux secondes celui de *bases quinoléiques*. Pour justifier cette distinction, il s'appuya surtout sur ce fait, que la leucoline ne fournit pas de *cyanine*, comme la quinoléine.

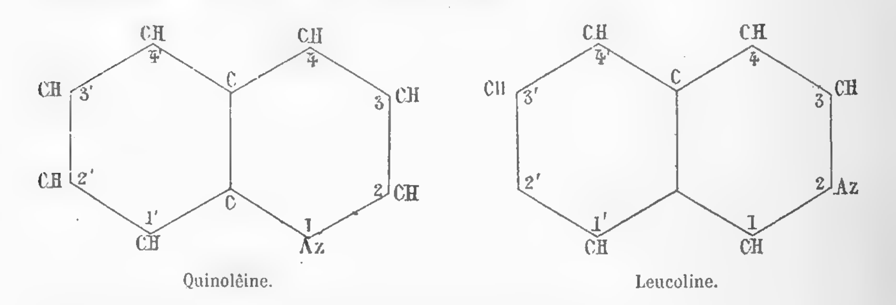
La quinoléine, obtenue synthétiquement par Baeyer, fut identifiée à celle

1. Hofmann, *Ann. Chim. et Phys.*, t. IX, p. 168; 3e série.
2. Laurent, *Même recueil*, t. XIX, p. 368.

qui dérive de la cinchonine. Kœnigs, Skraup, Goldschmiedt et Schmidt ont également identifié leurs produits synthétiques avec la quinoléine des alcaloïdes du quinquina.

Enfin, Hoogewerff et van Dorp ont fait voir que la quinoléine des alcaloïdes ne fournit pas de cyanine lorsqu'elle est suffisamment pure, notamment lorsqu'elle ne renferme pas de lépidine.

D'après ce qui précède, il est donc probable que les bases leucoliques du goudron de houille sont identiques avec les bases quinoléiques retirées des alcaloïdes, ou tout au moins que la quinoléine et la leucoline constituent un seul et même corps. On conçoit d'ailleurs que la quinoléine puisse avoir des isomères, en raison de son équivalent élevé, et quelques auteurs admettent dans le goudron de houille l'existence d'une base isomère, l'isoquinoléine, dont les dérivés ont été étudiés récemment par Gabriel. Dans la théorie atomique, on admet que la quinoléine dérive de la naphtaline, dans laquelle un groupement (CH) est remplacé par un atome d'azote; et, jusque dans ces derniers temps, on a représenté la *quinoléine* et la *leucoline* par les deux schémas suivants, le second s'appliquant dès lors à l'*isoquinoléine* :



Quinoléine. Leucoline.

Ces bases de la série quinoléique se rapprochent, par l'ensemble de leurs propriétés, des bases pyridiques. Comme ces dernières, elles se comportent, vis-à-vis des iodures alcooliques, comme des bases tertiaires : elles donnent par oxydation des acides carbopyridiques.

Elles ont été récemment l'objet de nombreux travaux. On conçoit en effet l'importance de leur étude, car elles paraissent devoir servir de point de départ à la synthèse de beaucoup d'alcaloïdes naturels. En effet, la quinoléine, par exemple, qu'on obtient maintenant si facilement par synthèse, sert à préparer de nombreux dérivés des bases naturelles, ce qui établit un lien étroit de parenté avec ces dernières.

On a indiqué les bases suivantes, comme appartenant à la série quinoléique :

1° *Quinoléine*. . . . . $C^{18}H^{7}Az$.
2° *Lépidine* . . . . $C^{20}H^{9}Az$.
3° *Dispoline* . . . . $C^{22}H^{11}Az$.
4° *Tétrahiroline* . . . . $C^{24}H^{13}Az$.
5° *Pentahiroline* . . . . $C^{26}H^{15}Az$.
6° *Isoline* . . . . $C^{28}H^{17}Az$.

7° *Ettidine*. . . . . $C^{30}H^{17}Az$.
8° *Validine* . . . . $C^{32}H^{17}Az$.

La tétrahiroline et les homologues supérieurs, qui distillent à une température supérieure à 300°, ont été séparés en soumettant leurs chlorhydrates à des précipitations fractionnées par le chlorure de platine. Ces bases, à peine connues, chauffées avec du sodium, engendrent une matière colorante, qui teint la soie en un rouge orangé magnifique (G. Williams).

I

BASES $C^{18}H^7Az$.

QUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7Az$.
Atom. . . $C^9H^7Az = C^6H^4 \begin{cases} CH = CH \\ Az = CH \end{cases}$ }

Syn. : *Quinoline*.

Formation. — Synthèse.

La quinoléine prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on distille avec de la potasse la strychnine et les alcaloïdes des quinquinas, notamment la cinchonine, la quinine et leurs isomères (Gerhardt) ;

2° Dans la distillation de la berbérine avec un lait de chaux ou avec l'hydrate de plomb (Bœdeker) ;

3° En électrolysant le nitrate de cinchonine (Babo) ;

4° Dans la distillation sèche de l'acide trigénique (Liebig, Wöhler), ou en distillant la thialdine avec un lait de chaux (L. et W.) ;

5° En faisant passer sur de l'oxyde de plomb, chauffé au rouge, des vapeurs d'allylaniline :

$$C^6H^4(C^{12}H^7Az) + 4PbO = C^{18}H^7Az + 2H^2O^2 + 2Pb^2 ;$$

synthèse comparable à celle de la naphtaline par le phénylbutylène (Königs).
D'après le même auteur, l'acroléine-ammoniaque donne également de la quinoléine à la distillation sèche ;

6° Lorsqu'on fait réagir sur la glycérine et l'aniline, soit l'acide sulfurique,

soit un mélange d'acide sulfurique et de nitrobenzine, dernier corps qui ne paraît jouer que le rôle d'un oxydant :

$$C^6H^2(H^2O^2)^3 + C^{12}H^7Az + O^2 = 4H^2O^2 + C^{18}H^7Az ;$$

7° En chauffant vers 50° l'aldéhyde o-amidobenzoïque avec de l'aldéhyde acétique et de la soude (Friedlander). Il se forme probablement dans cette réaction de l'aldéhyde o-amidocinnamique, corps qui fournit de la quinoléine en perdant de l'eau :

$$C^{14}H^7AzO^2 + C^4H^4O^2 = 2H^2O^2 + C^{18}H^7Az.$$

8° Traité par le perchlorure de phosphore, l'acide phénylmalonamique fournit une trichloroquinoléine (Rugheimer).

Traité par le même réactif, l'hydrocarbostyrol donne de la dichloroquinoléine, que l'amalgame de sodium ou l'acide iodhydrique ramène à l'état de quinoléine (Baeyer).

9° L'acide cinchoninique se comporte comme un acide carboquinoléique, car il se dédouble à chaud en acide carbonique et en quinoléine :

$$C^{20}H^7AzO^4 = C^2O^4 + C^{18}H^7Az.$$

Les différents acides dicarboquinoléiques, l'acide acridique, se comportent de la même manière à la distillation sèche (Græbe, Caro).

10° L'*acide cynurénique* donne de la quinoléine lorsqu'on l'attaque, vers 240°, par l'acide chlorhydrique concentré (Kretschy). Le rendement est de 65 % de la quantité théorique, lorsqu'on chauffe l'acide avec de la poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène.

D'après Böttinger, la quinoléine se rencontre dans les produits de la distillation sèche du chlorhydrate d'acide aniluvitonique, en présence de la chaux. Il en est de même lorsqu'on traite cet acide par le zinc et l'acide chlorhydrique.

11° Enfin, on a signalé sa présence dans le *stupffett*, résidu provenant du traitement des minerais de mercure (Schmidt et Goldschmiedt).

Préparation.

Parmi les alcaloïdes naturels, la cinchonine est la plus avantageuse pour préparer la quinoléine.

On chauffe dans une cornue de fer de la potasse caustique avec un peu d'eau ; lorsque la masse est fondue, on y ajoute, par petites portions, de la cinchonine pulvérisée en élevant ensuite graduellement la température jusqu'au voisinage du rouge : il se dégage des vapeurs âcres, qui se condensent avec de l'eau dans le récipient, sous forme d'un liquide huileux. Il se dégage également-

ment des gaz, notamment de l'hydrogène. De temps en temps il faut renouveler l'eau qui se vaporise; il est bon de ne pas mettre dans la cornue trop de cinchonine à la fois, mais de l'ajouter successivement (Gerhardt). Le résidu contient de l'acide formique et de l'acide butyrique (Lübavin).

La cinchonine fournit environ 65 % de produit brut (Williams).

Le produit distillé, sursaturé par un acide, est chauffé pendant plusieurs heures à l'ébullition, afin d'éliminer le pyrrol, qui passe à l'état de rouge pyrrolique. On met alors la base brute en liberté par la potasse en excès, on la décante, on la sèche sur de la potasse caustique et on procède à la distillation fractionnée. Le produit commence à bouillir vers 150°, mais la température s'élève rapidement à 180°. En fractionnant le liquide, on obtient les produits suivants : entre 160 et 165°, de la lutidine; à 179-182°, de la collidine; entre 216 et 243°, de la quinoléine principalement; au-dessus de cette température, de la lépidine et des homologues supérieurs.

Pour purifier la quinoléine, on passe par le chloroplatinate, qu'on fait cristalliser plusieurs fois.

Il est préférable de préparer la quinoléine par synthèse.

A cet effet on chauffe sur un bain de sable, au réfrigérant ascendant, un mélangé formé de 24 parties de nitrobenzine, 38 parties d'aniline, 120 parties de glycérine et 100 parties d'acide sulfurique, jusqu'à ce que la nitrobenzine ait en grande partie disparu; on ajoute de l'eau et on distille l'excès de nitrobenzine; on sursature par la soude et on épuise par l'éther (Skraup).

Boucard conseille de chauffer dans un ballon, au réfrigérant ascendant, 240 parties de nitrobenzine, 360 parties d'aniline, 1200 parties de glycérine et 340 parties d'acide sulfurique. Dès que la réaction est commencée, on introduit successivement 600 parties d'acide sulfurique, sans interrompre l'ébullition. Une fois tout l'acide introduit, ce qui exige environ deux heures, on laisse refroidir, on chasse l'excès de nitrobenzine dans la vapeur d'eau, et on sursature par de l'ammoniaque, étendue de deux fois son volume d'eau. On décante la quinoléine qui se rassemble à la surface, on la lave et on la distille dans un vase de cuivre. Les proportions précédentes fournissent environ 560 parties de produit brut.

Pour la purifier, on la dissout dans l'alcool et on la transforme en sulfate acide; on lave les cristaux à l'alcool et on les décompose par une lessive de soude.

On peut aussi passer par la combinaison cristallisée que la quinoléine forme avec le bisulfite de sodium.

Propriétés.

La quinoléine est un liquide incolore, qui bout à 235°,5 (Friese, Œschner de Conninck), à 237°,1, sous la pression de 746,8^{mm}, à 240-241° (corr.) sous la la pression normale (Kretschy). Sa densité à zéro est égale à 1,1080; elle est de 1,0947 à 20°, de 1,0699 à 50° (Skraup); de 1,1055 à zéro et de 1,0965 à

11°,5 (Œ. de C.). Son indice de réfraction à 24° est de 1,5567 pour la raie A, et de 1,6198 pour la raie H.

Elle produit sur le papier des taches grasses, qui s'évaporent rapidement.

Elle est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude; abandonnée dans une atmosphère humide, elle donne naissance à un hydrate, décomposable à 100°, ayant pour formule

$$2C^{18}H^7Az.3H^2O^2.$$

Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'aldéhyde, l'acétone, le sulfure de carbone, les essences et les huiles grasses.

C'est une base très stable, qui verdit le sirop de dahlias; cependant, au contact de l'air et de la lumière, elle se colore assez rapidement.

Elle n'est que difficilement attaquée par l'acide chromique, ou mieux par un mélange de chromate de potassium et d'acide sulfurique. Avec le permanganate de potassium, elle engendre de l'acide dicarbopyridique, fusible à 222-225°. Il se produit en même temps une petite quantité d'acide monocarbopyridique, qui dérive sans doute du précédent (H. et D., Königs, Skraup). L'acide azotique s'y combine vivement pour former un azotate; à chaud, il se dégage des vapeurs nitreuses et une addition d'eau précipite un corps jaune, amorphe.

L'acide sulfurique, surtout celui de Nordhausen, la convertit en un dérivé sulfoconjugué.

Le chlore et les vapeurs de brome fournissent des produits de substitution.

Le potassium et le sodium n'ont pas d'action à froid; mais, à chaud, il y a production d'une masse rouge qui, traitée par l'eau, laisse comme résidu un corps brun, amorphe, insoluble.

Fondue avec la potasse caustique, la quinoléine détermine une coloration vert bleuâtre, qui devient bientôt d'un violet foncé et qu'une affusion d'eau fait immédiatement disparaître, en laissant une substance brune, amorphe (Lübavin).

La quinoléine s'unit directement aux iodures alcooliques pour engendrer des composés cristallisés. Attaquée par les sulfates de méthyle ou d'éthyle, elle donne naissance à des matières colorantes, que Babo a décrites sous les noms de *méthyl* et d'*éthylirisine*.

Elle se combine au chlorure d'acétyle en produisant un corps cristallin, déliquescent.

Le *chloral* transforme la quinoléine en une masse butyreuse, qui est d'une purification difficile.

On obtient un corps défini en opérant en solution éthérée; on filtre, on évapore et on traite par l'eau, afin d'enlever une petite quantité de chlorhydrate de quinoléine qui aurait pu se former; on fait cristalliser dans la benzine. Ce composé, qui fond à 66° et que l'eau décompose, paraît formé de l'union de molécules égales de quinoléine, de chloral et d'eau (Rhoussopoulos).

L'iodoforme s'unit facilement à la quinoléine en donnant un dérivé

$$C^2HI^3(C^{18}H^7Az)^3;$$

qui cristallise en belles aiguilles incolores, fusibles à 65°, très solubles dans l'éther et la benzine, dédoublables en leurs générateurs par l'alcool et par l'eau (R.).

Chauffée avec de l'ammoniaque et de la limaille de zinc, la quinoléine se transforme en hydroquinoléine et en tétrahydroquinoléine.

Sels de quinoléine.

La quinoléine se combine aisément aux acides pour former des sels cristallisables; elle s'unit en outre avec un grand nombre de sels métalliques. Ces combinaisons ont été étudiées par plusieurs chimistes, notamment par Williams, Broméis, Schiff, Baeyer, Hoogewerff et Dorp, Friese, Œschner de Coninck.

Chlorhydrate.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7Az.HCl$.
Atom. . . $C^9H^7Az.HCl$.

Il cristallise en mamelons incolores, fusibles à 93-94°, déliquescents, solubles dans le chloroforme, l'alcool absolu, l'éther, la benzine (Œschner de Coninck).

Chloroplatinate.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7Az.HCl.PtCl^2 + H^2O^2$.
Atom. . . $(C^9H^7Az.HCl)^2.PtCl^4 + 2H^2O^2$.

Sel peu soluble, utilisé pour purifier la quinoléine.

Il est en cristaux aiguillés, fusibles à 218°, non modifiables par l'eau bouillante (Œschner). Il se dissout dans 893 parties d'eau froide; le sel anhydre en exige 1363 parties à 11°.

Le *chloroplatinite*,

$$C^{18}H^7Az.HCl.PtCl,$$

se prépare en traitant par l'acide chlorhydrique le platoso-quinoléylammonium.

Poudre jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans la quinoléine, avec régénération du chlorure générateur.

Le *chloraurate*,

$$C^{18}H^7Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

est en belles aiguilles jaune serin, peu solubles dans l'eau froide.

Le *chlorocadmate*,

$$C^{18}H^{7}Az.HCl.Cd^{2}Cl^{2} + H^{2}O^{2},$$

s'obtient en mélangeant des solutions saturées de chlorhydrate de quinoléine et de chlorure de cadmium.

Sel double qui cristallise en belles aiguilles incolores, perdant leur eau de cristallisation à 100°; à une température élevée, il se volatilise complètement.

Le *chloropalladite*,

$$C^{18}H^{7}Az.HCl.PdCl,$$

est un précipité marron, peu soluble dans l'eau.

Le *chlorouranylate*,

$$C^{18}H^{7}Az.HCl + (Ur^{2}O^{2})Cl,$$

est en aiguilles jaunes, brillantes, qui peuvent atteindre de grandes dimensions, lorsqu'on mélange des dissolutions étendues de chlorhydrate et de chlorure d'uranyle ammoniacal.

Azotate.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{7}Az.AzO^{6}H$.
Atom. . . $C^{9}H^{7}Az.AzO^{3}H$.

On l'obtient en dissolvant la base dans l'acide azotique et en évaporant le soluté. Il reste une masse pâteuse, qui se fige par le refroidissement et qui cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles incolores, inaltérables à l'air, fusibles au-dessus de 100°.

Dichromate.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{7}Az.Cr^{2}O^{7}H$.
Atom. . . $(C^{9}H^{7}Az)^{2}.Cr^{2}O^{7}H^{2}$.

Sel qui se prépare en saturant la quinoléine pure par l'acide chromique.

Il cristallise en aiguilles anhydres, rouges, aplaties, décomposables à la lumière. Il fond à 164-167°, et se décompose à une température plus élevée.

Oxalate acide.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{7}Az.C^{4}H^{2}O^{8}$.
Atom. . . $C^{9}H^{7}Az.C^{2}H^{2}O^{4}$.

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles soyeuses, perdant lentement une partie de leur base à 100°.

Le *picrate* est anhydre, fusible à 200-203°.

Tartrate.

Formules { Équiv. . . $3C^{18}H^9Az.4C^8H^6O^{12}$.
Atom. . . $3C^9H^9Az.4C^4H^6O^6$.

Grandes aiguilles aplaties, anhydres, fondant à 125° en se décomposant.

Salicylate.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7Az.C^{14}H^6O^6$.
Atom. . . $C^9H^7Az.C^7H^6O^3$.

Poudre cristalline, rougeâtre (Friese).

Periodure.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7AzI^2$.
Atom. . . $C^9H^7AzI^2$.

Aiguilles d'un vert sombre, à éclat métallique, qui se précipitent lorsqu'on mélange des solutions sulfo-carboniques d'iode et de quinoléine. Ce composé, qui fond à 90°, est très soluble dans l'alcool et dans l'éther (Claus et Istel).

L'iodure de potassium ioduré donne avec le sulfate de quinoléine des cristaux verts, fusibles à 67°, ayant pour formule

$$C^{18}H^2Az.HI.I^3.$$

Ce dérivé, qui est peu soluble dans l'éther, est au contraire fort soluble dans l'alcool (Dafert).

Perbromures.

Additionnée de 2 parties d'eau et de 2 parties de brome, la quinoléine laisse déposer une masse rouge, cristalline, qui paraît constituer un tétrabromure, $C^{18}H^7Az.Br^4$, produit d'addition qui régénère la quinoléine sous l'influence de la potasse.

Fait-on bouillir la solution chloroformique de ce tétrabromure, il se sépare des cristaux volumineux, fusibles à 86° ayant pour composition

$$C^{18}H^7AzBr^2HBr.$$

Ce corps est décomposé par l'eau bouillante (Grimaux).

Combinaisons métalliques.

Les combinaisons que forme la quinoléine avec les sels métalliques peuvent être envisagées comme des sels d'ammoniums substitués. Ils sont ordinairement cristallisables, peu solubles dans l'eau, décomposables par une ébullition prolongée avec l'eau.

Le *dérivé nitro-mercurique*,

$$C^{18}H^7Az.Hg.AzO^6,$$

en atomes

$$(C^9H^7Az)^2Hg(AzO^3)^2 = \left.\begin{matrix}(C^9H^7)^2\\ Hg\end{matrix}\right\} Az^2.(AzO^3)^2,$$

est un précipité blanc, qui se dépose sous forme d'une poudre cristalline de la solution dans l'acide azotique très étendu.

Le *dérivé cyanomercurique*,

$$C^{18}H^7Az.HgCy,$$

est sous forme de prismes allongés, brillants.

Le *dérivé chlorozincique*,

$$C^{18}H^7Bz.ZuCl,$$

en atomes

$$\left.\begin{matrix}(C^9H^7)^2\\ Zn\end{matrix}\right\} Az^2Cl^2,$$

se dépose d'une dissolution bouillante en petits prismes brillants, paraissant appartenir au type clinorhombique.

La quinoléine se combine aussi avec les chlorures d'étain, de bismuth, d'antimoine, d'arsenic; chauffés avec un acide, ces dérivés, à l'exception du sel mercurique, se convertissent en véritables sels doubles de quinoléine (Schiff).

COMBINAISONS DE LA QUINOLÉINE AVEC LES ÉTHERS ALCOOLIQUES.

Méthylquinoléylammonium.

L'iodure de cet ammonium,

$$C^{18}H^7Az.C^2H^3I,$$

s'obtient en chauffant à 100°, pendant quelques minutes, la quinoléine avec l'odure de méthyle (Williamson).

Il cristallise dans l'alcool en gros cristaux, couleur de soufre, fusibles à 72° (La Coste). Traité par l'oxyde d'argent, il se transforme en une base peu stable, à réaction alcaline, soluble dans l'eau, l'hydrate de méthylquinoléylammonium.

Cette base, qui a pour formule

$$C^{18}H^7Az.C^2H^3O.HO = \left.\begin{matrix} C^{18}H^5 \\ C^2\,H^2 \end{matrix}\right\} AzH^4O.HO,$$

fixe directement une molécule de brome, sans se colorer :

$$2C^{18}H^7Az.C^2H^3O.HO + Br^2 = C^{18}H^7Az.C^2H^3Br + C^{18}H^7Az,C^2H^3O^2Br + H^2O^2.$$

La solution bromée est neutre ; l'acide picrique y détermine un précipité ayant pour composition

$$C^2H^2[C^{18}H^7Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2].$$

Traité à froid par la potasse, l'iodure primitif donne un liquide huileux, qui fournit à la distillation de la dimiéthylaniline (Körner), et une base bouillant à 240°, répondant à la formule $C^2H^2(C^{18}H^7Az)$, sans doute la lépidine.

Éthylquinoléylammonium.

L'*iodéthylate*,

$$C^{18}H^7Az.C^4H^5I,$$

a été préparé par Williams en chauffant à 100° en vase clos, pendant plusieurs heures, la quinoléine avec de l'iodure d'éthyle en excès. On enlève par distillation l'excès de réactif et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. Il est sous forme de grands cristaux cubiques, qui prennent à 100° une teinte rouge sang, non persistante.

L'oxyde d'argent met en liberté la base libre, qui est très caustique et se colore au bain-marie en rouge cramoisi.

Une solution de sulfate se colore à l'évaporation en rouge foncé ; le résidu est brillant, d'une couleur cuivre-indigo ; repris par l'eau, le soluté est précipité par la potasse en rouge-violet.

Le *bromure d'éthyle* se combine à froid avec la quinoléine pour former un composé ayant pour formule

$$C^{18}H^7Az.C^4H^6Br + H^2O^2.$$

Ce composé cristallise en tables volumineuses, rhombiques, fusibles à 80° perdant leur eau de cristallisation, à 100° ; ainsi déshydraté, il est très soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther.

Traité par le chlorure d'argent, il fournit une combinaison analogue

$$C^{18}H^7Az.C^4H^5Cl + H^2O^2,$$

qui fond à 32°,5 et qui donne un chloroplatinate fondant à 226°.

La *combinaison nitrique*,

$$C^{18}H^7Az.C^4H^5AzO^6,$$

s'obtient en épuisant par l'eau chaude un mélange du corps bromé et de nitrate d'argent. Il est en cristaux orthorhombiques, déliquescents, fusibles à 89°.

Le *bromure d'amyle* s'unit également à la quinoléine, d'où résulte un corps $C^{18}H^7Bz.C^{10}H^{11}Br$, qui cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 87°. Avec l'iodure d'amyle, on obtient un composé analogue.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^7Az.C^{10}H^{11}Cl.PtCl^2,$$

est anhydre cristallin, jaune rougeâtre. Il fond à 220°. La base qu'on obtient en traitant le bromure ou le chlorure par la potasse caustique fournit le chloroplatinate.

Le *chlorure de benzyl-quinoléïne* cristallise en solution aqueuse avec 2 ou 3 molécules d'eau. Le soluté alcoolique fournit à l'évaporation des cristaux rhombiques, fusibles à 130°, ayant pour formule

$$C^{18}H^7Az.C^{14}H^7Cl + 2H^2O^2.$$

En oxydant ce dérivé alkylé par le permanganate, en solution étendue, il se développe une odeur agréable, rappelant celle du géranium, et on obtient un seul produit d'oxydation ou un mélange d'acides organiques, suivant que l'attaque a été plus ou moins profonde.

Avec une quantité de permanganate correspondant à 5 molécules d'oxygène, par molécule d'oxygène du corps à oxyder, on peut isoler du mélange les acides benzoïque, benzylamidobenzoïque et formylbenzylamido-benzoïque (Claus et Glyckherr).

Tous ces dérivés, traités par les alcalis ou l'oxyde d'argent, donnent naissance à des bases énergiques, peu stables, huileuses, se résinifiant au contact de l'air, chassant l'ammoniaque de ses sels et se combinant au gaz carbonique (Claus, Tosse).

Bromure de bromethylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}AzBr^2$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}AzBr^2 = C^9H^7Az(C^2H^4Br).Br$.

Bérend traite une molécule de quinoléine avec un peu plus d'une molécule

de bromure d'éthylène; on chauffe le mélange en tubes scellés, à 80°, pendant plusieurs jours. La masse cristalline, fortement comprimée, décolorée par le noir, est reprise par l'alcool absolu, qui abandonne de grandes aiguilles jaunâtres, groupées concentriquement.

Traité par le chlorure d'argent, ce composé échange 1 équivalent de brome contre du chlore, d'où résulte du *chlorure de brométhylquinoléine* $C^{22}H^{11}AzBr.Cl$, dont le chloroplatinate est un beau sel en aiguilles orangées, solubles à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré [1].

En présence d'un excès de quinoléine, on obtient un composé contenant une molécule de bromure pour deux molécules de base.

Le chlorure d'éthylène engendre un composé analogue, le *chlorhydrate d'éthylène-diquinoléine*,

$$C^4H^4(C^{18}H^7Az.Cl)^2,$$

qui cristallise facilement de sa solution sous forme de lamelles.

L'iodure de méthylène fournit de même l'*iodhydrate de méthylène-diquinoléine*,

$$C^2H^2(C^{18}H^7Az)^2.$$

que le chlorure d'argent, par l'échange de l'iode contre du chlore, transforme en un chlorure bien cristallisé, fusible à 168°, décomposable par les alcalis et l'air humide, dont le *chloroplatinate* cristallise en aiguilles prismatiques, insolubles dans l'alcool (Roussopoulos).

Chlorure d'éthoxylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{12}AzO^2Cl$.
Atom. . . $C^{11}H^{12}AzOCl = C^9H^7Az(C^2H^4.OH).Cl$.

On obtient ce chlorure en chauffant à 100°, avec un peu d'eau, la quinoléine avec la chlorhydrine du glycol :

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + C^{18}H^7Az = C^{22}H^{12}AzO^2Cl.$$

Il est en beaux cristaux prismatiques, déliquescents, amers, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Sa solution aqueuse ne précipite pas par l'ammoniaque, mais donne avec la potasse un précipité épais, coloré. Avec l'oxyde d'argent, il y a formation de chlorure d'argent et d'argent réduit : la liqueur présente alors une forte réaction alcaline et se colore bientôt en rouge cramoisi.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{12}AzO^2Cl.PtCl^2,$$

1. Berend, *Deuts. Chem. Gesellschaft*, t. XIV, p. 1349.

est une poudre cristalline, jaune-saumon, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante.

Le *chloraurate*,

$$C^{22}H^{12}AzO^{2}.Cl.Au^{2}Cl^{3},$$

se dépose de l'eau bouillante, dans laquelle il est peu soluble, en petits cristaux jaunes, qui paraissent constituer des rhomboèdres aigus (Wurtz).

Le *chloromercurate*,

$$C^{22}H^{12}AzO^{2}Cl.2HgCl,$$

est un composé cristallin, qu'on prépare avec le sublimé corrosif (W.).

Pour préparer facilement le chlorure, il faut chauffer pendant trois jours 17 parties de quinoléine, 10 parties de chlorhydrine et autant d'eau. En supprimant l'eau, on obtient une masse d'un rouge-violet foncé, cristalline, paraissant constituer le chlorure précédent, mais plus difficile à purifier.

La *dichlorhydrine* de la glycérine engendre aussi avec la quinoléine une base, dont le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{18}H^{7}Az.C^{6}H^{5}Cl.PtCl^{2}.$$

En décomposant ce sel par l'hydrogène sulfuré, il reste une poudre jaune, amorphe, ayant pour composition $C^{18}H^{7}Az.C^{6}H^{5}Cl$ (Pictet).

L'*iodure d'allyle* réagit à froid pour former un composé,

$$C^{18}H^{7}Az.C^{6}H^{5}I,$$

qui fond à 177°,5 (Pictet)

QUINOLÉINE-IODOCYANINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{lll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{56}H^{35}Az^{2}I. & \\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{28}H^{35}Az^{2}I = Az^{2} & \left\{\begin{array}{l}(C^{9}H^{7}.C^{9}H^{7})''''\\ C^{5}H^{10}I\\ C^{5}H^{11}.\end{array}\right.\end{array}\right.$$

On a donné le nom de *cyanine*, de *bleu de quinoléine*, d'*iodure de pélamine*, à la matière colorante bleue qu'on obtient en faisant réagir l'iodure d'amyle sur les bases quinoléiques dérivées de la cinchonine, de la quinine, de la strychnine, etc.[1]. Hofmann a établi que ce produit est un mélange de deux iodures : le premier, qui a pour formule $C^{60}H^{57}Az^{8}I$, dérive de la lépidine; le second, $C^{56}H^{35}Az^{2}I$, de la quinoléine. Il admet que la formation de ces dérivés

1. Greville Williams : *Rep. of Pat. invent.*, 1860 ; — *Chem. News*, t. II, 219 ; — *Journ. of Chem. Soc.* (2), t. I, 375.

iodés s'opère en deux phases : production d'iodure d'amyl-lépidylammonium, $C^{30}H^{20}AzI$; puis condensation, sous l'influence de la potasse, de deux molécules en un composé unique.

Le produit se dissout dans l'acide iodhydrique étendu et bouillant, et la solution incolore laisse déposer, par le refroidissement, de belles aiguilles jaunes,

$$C^{60}H^{40}Az^2I^2 = 2C^{60}H^{39}Az^2I.HI,$$

constituant un composé diacide, polymère de l'iodure d'amyl-lépidylammonium, soluble sans décomposition dans l'eau froide, mais reproduisant l'iodure primitif lorsqu'on les traite par l'eau bouillante ou par l'alcool.

La cyanine commerciale a une composition variable. Celle qui était préparée autrefois à Paris par Menier contenait surtout de l'iodure de pélamine, tandis que celle de Müller, de Bâle, est surtout constituée la cyanine quinoléique, iodure auquel Nadler et Merz ont donné le nom de *quinoléine-iodocyanine.*

On obtient la quinoléine-iodocyanine en chauffant avec de la potasse l'iodure d'amylquinoléylammonium ; ce dernier double sa molécule, avec élimination d'une molécule d'acide iodhydrique,

$$2\left(\begin{matrix}C^{18}H^{7}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\} AzI\Big) + KHO^2 = KI + H^2O^2 + C^{56}H^{35}Az^2I.$$

Elle cristallise en prismes orthorhombiques ou en écailles dont la couleur rappelle celle des élytres des cantharides ; on l'obtient ainsi lorsqu'on abandonne sa solution alcoolique à l'évaporation spontanée, tandis qu'elle se dépose de l'alcool chaud en petits grains d'un jaune-laiton, différences d'aspect qui sont dues à des proportions variables d'eau de cristallisation.

Elle est très peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, aisément soluble dans l'alcool bouillant. Elle fond vers 100°, en perdant de l'eau, et se solidifie de nouveau par le refroidissement.

Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'argent à sa solution alcoolique, il se forme une substance visqueuse, la *cyanine*,

$$C^{56}H^{35}AzO.HO,$$

qui est accompagné d'une matière résineuse.

La *quinoléine-iodocyanine* peut former deux sortes de composés salins : non seulement elle se comporte comme une diamine, mais aussi comme un iodure, susceptible de faire la double décomposition, à la manière des iodures.

Elle s'unit à une ou deux molécules d'un acide monobasique pour former des sels monoacides qui sont bleus, ou des sels diacides qui sont incolores et très instables, car la soie les dédouble déjà pour se teindre en bleu. Les composés de la deuxième espèce sont au contraire très stables.

Le *dichlorhydrate*,

$$C^{56}H^{35}Az^2I.2HCl,$$

s'obtient en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique en excès : la solution incolore laisse déposer, par évaporation lente, des cristaux également incolores, qui perdent une partie de leur acide à 100°, pour prendre une teinte bronzée, et qui finissent par se convertir en *monochlorhydrate*,

$$C^{56}H^{35}Az^{2}I.HCl,$$

sel peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

La *quinoléine-chlorocyanine*,

$$C^{56}H^{35}Az^{2}Cl,$$

se prépare en dissolvant l'iodocyanine dans l'acide chlorhydrique et précipitant par l'ammoniaque; on peut aussi décomposer la sulfatocyanine par le chlorure de baryum, ou faire digérer une solution alcoolique d'iodocyanine avec le chlorure d'argent.

Elle est en flocons bruns, qui se déposent d'une solution aqueuse et bouillante en longs prismes bleus, agglomérés. A l'évaporation lente, sa solution alcoolique l'abandonne en aiguilles à reflets cantharidés ou en prismes lobulaires d'un vert foncé; elle retient quatre molécules d'eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'éther.

La chlorocyanine se dissout dans les acides, pour former des solutions incolores, à la manière de l'iodocyanine.

Le *chloroplatinate de chlorocyanine*,

$$C^{56}H^{35}Az^{2}Cl.HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

est un précipité jaune, cristallin, hydraté, qu'on prépare en ajoutant du chlorure platinique à une solution chlorhydrique de la base.

La *nitratocyanine*,

$$C^{56}H^{35}Az^{2}.AzO^{6},$$

se prépare en précipitant une solution alcoolique d'iodocyanine, légèrement acidulée avec l'acide nitrique, par du nitrate d'argent en excès. On enlève l'excès de réactif par une quantité calculée d'acide chlorhydrique, on filtre, on ajoute de l'ammoniaque, on chasse l'alcool, et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool étendu.

Elle est en aiguilles ou en prismes rhombiques, brillants, d'une couleur bronzée, retenant une molécule d'eau de cristallisation. Elle est à peine soluble dans l'éther ou dans l'eau froide; l'eau chaude et l'alcool la dissolvent facilement, en donnant des solutés d'un bleu magnifique.

La solution chlorhydrique la laisse déposer, à l'évaporation lente, en aiguilles transparentes, ayant pour formule

$$C^{56}H^{35}Az^{2}.AzO^{6}.2HCl\,;$$

ce composé perd de l'acide chlorhydrique au-dessus de 65° et se transforme en un monochlorhydrate bleu, ayant pour composition

$$C^{56}H^{55}Az^{2}.AzO^{6}.HCl.$$

Lorsqu'on traite la nitratocyanine par le sulfure d'ammonium, il se forme plusieurs produits, notamment une substance qui cristallise en prismes clinorhombiques, très brillants, d'un jaune rougeâtre, dont la composition répond à la formule,

$$C^{112}H^{68}Az^{4}.S^{4}O^{4}.$$

Ce corps est soluble dans l'éther, qu'il colore en rouge. Il possède les caractères d'une base faible, car il se combine avec les acides en donnant des sels que l'eau décompose. Le chloroplatinate a pour formule

$$C^{112}H^{68}Az^{4}S^{6}Cl^{4}.2Pt^{2}Cl^{4}.$$

La *sulfatocyanine*,

$$(C^{56}H^{55}Az^{2})^{2}.S^{2}O^{8}+4H^{2}O^{2},$$

se prépare en chauffant l'iodocyanine avec un excès d'acide sulfurique concentré. Il se dégage, dans cette réaction, de l'iode et de l'acide sulfureux. On dissout le résidu dans l'eau, on sursature la solution incolore par l'ammoniaque, ce qui détermine la précipitation de flocons rouge brun, qu'on reprend par l'eau bouillante ; par le refroidissement, le dérivé se dépose en longues aiguilles bleues, agglomérées.

L'iodocyanine donne des combinaisons analogues avec les acides acétique, borique, oxalique, etc. (Nadler et Merz).

Phénylquinoléines.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{11}Az = C^{12}H^{4}(C^{18}H^{7}Az)$.
Atom. . . $C^{15}H^{11}Az$.

En s'appuyant sur les travaux de Baeyer, de Skraup et de ses élèves, les atomistes admettent pour la quinoléine le schéma suivant :

$$C^{6}H^{4}\begin{cases} CH\gamma : CH\beta \\ Az : CH\alpha \end{cases}$$

D'après ce tracé graphique, on voit que cette base peut donner naissance à 7 dérivés monosubstitués isomériques : les uns, 1, 2, 3, 4, dans le noyau benzinique ; les autres, α, β, γ, dans le noyau pyridique.

Les pyénylquinoléines α et β ont été préparées synthétiquement par Friedlander et Gœhring ; le dérivé *para* a été obtenu par Lacoste, et l'o-phénylquinoléine par Lacoste et Sorger.

I

α-PHÉNYLQUINOLÉINE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots\ C^{30}H^{11}Az = C^{12}H^{4}(C^{18}H^{7}Az).\\ \text{Atom.}\ \ldots\ C^{15}H^{11}Az = C^{6}H^{4}\begin{cases}Az : C(C^{6}H^{5})\\ \qquad\quad |\\ CH : CH.\end{cases}\end{cases}$$

On la prépare en chauffant doucement, pendant quelques instants, un mélange, rendu alcalin par la soude, d'o-amidobenzaldéhyde et de méthylbenzoyle, dissous dans l'alcool étendu (F. et G.).

La réaction de l'amidobenzaldéhyde sur l'éther benzoylacétique, en solution aqueuse, engendre aussi de l'α-phénylquinoléine. En effet, comme il faut chauffer le mélange, l'éther se scinde en acide carbonique et méthylbenzoyle, ce corps entrant seul en réaction.

On chauffe pendant deux heures, vers 200-230°, au réfrigérant ascendant, 30 parties d'aldéhyde cinnamique, 20 parties d'aniline et 20 parties d'acide sulfurique fumant :

$$C^{18}H^{8}O^{2} + C^{12}H^{7}Az = C^{30}H^{11}Az + H^{2}O^{2} + H^{2}.$$

La même réaction a lieu en chauffant à 170-180° un mélange d'aniline de nitrobenzine et d'aldéhyde cinnamique.

Suivant Feodor Just, lorsqu'on fait réagir le chlorure $C^{26}H^{10}ClAz$, en atomes

$$C^{13}H^{10}ClAz = \underset{\substack{|\\ C^{6}H^{5}}}{Cl.c} : Az.C^{6}H^{5}$$

sur l'éther sodo-malonique, il y a formation d'*éther anilbenzénylmalonique*,

$$C^{40}H^{21}AzO^{8} :$$

$$C^{26}H^{10}ClAz + \frac{C^{4}H^{4}}{C^{4}H^{4}}(C^{6}H^{3}NaO^{8}) = NaCl + C^{40}H^{21}AzO^{8}.$$

Cet éther, qui fond à 75°, se dédouble vers 150° en alcool et en éther de l'acide β-carboné de l'α-phényl-γ-oxquinoléine :

$$C^{40}H^{21}AzO^{8} = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{36}H^{15}AzO^{6}.$$

Par perte d'acide carbonique, il se transforme en α-phényl-γ-oxyquinoléine. En le traitant à 120° par un lèger excès d'acide chlorhydrique, on obtient du chlorure d'éthyle et un acide qui répond à la formule $C^{32}H^{11}AzO^{6}$; ce dernier composé, distillé sur de la chaux, fournit de l'α-phénylquinoléine.

Enfin, on obtient encore l'α-phénylquinoléine en distillant un rouge sombre un mélange intime de 3 parties d'hydroxylphénylquinoléine (V. ce mot) avec 10 parties de poudre de zinc ; le produit est purifié en passant par le chlorhydrate (Miller et Kinkelin).

La phénylquinoléine fond à 83-84° et bout au-dessus de 300°. Elle cristallise en aiguille soyeuses, peu solubles dans l'eau ; elle est facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant ; elle n'est entraînée que difficilement par la vapeur d'eau.

L'oxydation de l'α-phénylquinoléine par le permanganate de potassium fournit l'acide benzoylanthranilique,

$$C^{28}H^{11}AzO^{6},$$

qui fond à 177° (Döbner et Miller) ; à 182°, suivant Friedländer et Wleügel.

Les *chlorhydrate*, *sulfate* et *azotate* sont bien cristallisés et solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{30}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, même à chaud.

Le *chromate*,

$$C^{30}H^{11}Az.H^{2}C^{24}O^{14},$$

se présente sous forme de paillettes jaunes d'or, d'une grande stabilité.

Le *picrate* d'α-phénylquinoléine,

$$C^{30}H^{11}Az.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

cristallise dans l'alcool en paillettes jaunes.

L'*iodométhylate*,

$$C^{30}H^{11}Az.C^{2}H^{3}I,$$

se présente sous forme de beaux cristaux orangés, fusibles à 197°.

La *tétrahydrophénylquinoléine*,

$$C^{30}H^{15}Az,$$

se prépare en traitant l'α-phénylquinoléine par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique :

$$C^{30}H^{11}Az + 2H^2 = C^{30}H^{15}Az.$$

C'est un corps bouillant à 341-344°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud (D. et M.).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{30}H^{15}Az.HCl,$$

fournit un *chloroplatinate*,

$$C^{30}H^{15}Az.HCl.PtCl^2,$$

qui présente peu de stabilité.

Le *dérivé nitrosé*,

$$C^{30}H^{14}(AzO^2)Az,$$

qui se prépare avec l'acide nitreux, est un liquide jaune, assez mobile, ne se solidifiant pas par le refroidissement.

Lorsqu'on prépare l'α-phénylquinoléine avec l'aniline, l'aldéhyde cinnamique et l'acide chlorhydrique, il se forme en même temps un dérivé, qui répond à la formule

$$C^{34}H^{16}AzCl,$$

et qui cristallise avec deux molécules d'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{34}H^{16}AzCl.PtCl^2,$$

est une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau.

Ce dérivé paraît être le *chloréthylate* d'α-phénylquinoléine,

$$C^{30}H^{11}Az.C^4H^5Cl,$$

car il se comporte comme un chlorure d'ammonium quaternaire (D. et M.).

D'après Dœbner et Miller, il n'y a qu'une classe d'aldéhydes: les *alkylacroléines*, qui puissent engendrer des *alkylquinoléines* répondant à la formule générale

$$R(C^{18}H^7Az).$$

M-nitrophénylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{10}(AzO^4)Az.$
Atom. . . $C^{15}H^{10}(AzO^2)Az.$

On chauffe pendant 3 heures, vers 140°, un mélange de 50 parties d'aldé-

hyde m-nitrocinnamique, 30 p-d'aniline et 100 parties d'acide chlorhydrique concentré. On reprend le produit, à l'ébullition, par de l'alcool chargé d'acide chlorhydrique. Après concentration, on précipite par l'eau des matières résineuses, on filtre et on précipite la base par l'ammoniaque; on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

La m-nitrophénylquinoléine est en aiguilles incolores, fusibles à 124°, peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'éther, très solubles à chaud dans l'alcool et la benzine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{30}H^{10}Az^2O^4.HCl,$$

est en petits mamelons, qui perdent à l'air leur acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{30}H^{10}Az^2O^4.HCl.PtCl^2,$$

est en petites lamelles peu solubles.

La *m-amidophénylquinoléine*,

$$C^{30}H^{10}(AzH^2)Az,$$

s'obtient en traitant au bain-marie une solution alcoolique de la base par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le chlorostannate du dérivé amidé, qui se dépose par le refroidissement, est repris par l'eau bouillante; on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, on concentre et on décompose le chlorhydrate par l'ammoniaque.

Elle cristallise dans l'alcool dilué en longues aiguilles, brillantes, fusibles à 120°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, la benzine, l'alcool méthylique.

Le *chlorhydrate neutre* cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{30}H^{12}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un précipité cristallin, d'un jaune foncé, qu'il faut préparer en précipitant à chaud le chlorhydrate de la base par le chlorure platinique. Opère-t-on la précipitation à froid, on voit se déposer des aiguilles répondant à la formule

$$C^{30}H^{12}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

La *m-hydroxyphénylquinoléine*,

$$C^{30}H^{11}AzO^2,$$

se prépare en traitant par le nitrite de sodium, vers zéro, une solution de m-amidophénylquinoléine dans l'acide sulfurique dilué. On précipite la solution filtrée par le carbonate de sodium et on fait cristalliser dans l'alcool dilué.

Elle est en longues aiguilles, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate* et le *sulfate* se présentent sous forme de longues aiguilles jaunes. Le *chloroplatinate* cristallise en petites lames. Le *sel de sodium* est en petites lamelles brillantes.

M-*Nitrophénylhydroquinoléine*

Formules { Equiv. . . $C^{30}H^{14}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^{15}H^{14}(AzO^2)Az$.

Les matières résineuses, qui se séparent dans la préparation de la m-nitrophénylquinoléine, étant dissoutes dans l'alcool, on obtient un soluté qui laisse déposer, à la longue, des cristaux fusibles à 100-101°, présentant la composition ci-dessus.

Cette base fournit un *chlorhydrate* cristallisé en aiguilles soyeuses. Le *dérivé nitrosé* correspondant est en aiguilles incolores, fusibles à 71°.

La *m-amidophénylhydroquinoléine*,

$$C^{30}H^{14}(AzH^2)Az,$$

se prépare en réduisant la base par l'étain et l'acide chlorhydrique; ou encore, en hydrogénant directement, par les mêmes réactifs, la m-amidophénylquinoléine.

C'est un liquide sirupeux, incristallisable, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal, mais non la liqueur de Fehling.

Le *chlorhydrate*,

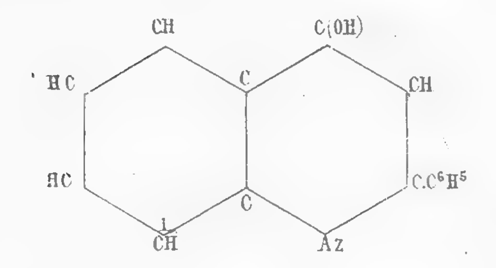
$$C^{30}H^{16}Az^2,2HCl,$$

est en petites lamelles clinorhombiques, rougeâtres.

Le *chloroplatinate* et le *chromate* sont amorphes (Miller et Kinkelin).

α-phényl-γ-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^6H^4 \langle {C(OH) : CH \atop Az : C(C^6H^5)}$.



On l'obtient :

1° en chauffant avec de l'acide chlorhydrique l'α-phényl-β-carboxéthyl-γ-oxyquinoléine ;

2° en chauffant au-dessus de son point de fusion l'α-phényl-β-carboxyl-γ-oxyquinoléine.

Dans le premier cas, on chauffe pendant 3 heures à 100°, en tubes scellés. Il se dégage à l'ouverture des tubes du gaz carbonique et du chlorure d'éthyle; on obtient des cristaux fusibles à 234°, que le carbonate de soude transforme en α-phényl-γ-oxyquinoléine. Cette dernière, qui fond à 255° est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Elle est à la fois base et acide; sa combinaison chlorhydrique fournit un sel double de platine.

Chauffée avec la poudre de zinc, elle engendre de l'α-phénylquinoléine (Just).

II

β-PHÉNYLQUINOLÉINE.

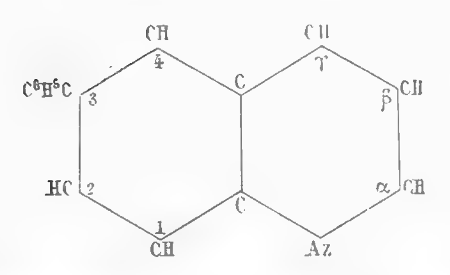
Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{11}Az = C^{12}H^4(C^{18}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{15}H^{11}Az = C^6H^4 \langle {CH : C(C^6H^5) \atop Az : CH}$.

On l'obtient en condensant, dans un milieu alcalin, l'aldéhyde phénylacétique et l'o-amidobenzaldéhyde.

Elle donne avec les acides des sels bien définis (F. et G.).

III

PARA-PHÉNYLQUINOLÉINE.



Elle a été préparé synthétiquement par La Coste en faisant réagir le p-amidodiphényle, $C^{12}H^4[C^{22}H^4(AzH^2)]$, sur un mélange de glycérine, d'acide sulfurique, et de nitrobenzine.

On mélange 34 grammes du dérivé p-amidé avec 75 grammes de glycérine, 65 grammes d'acide sulfurique et 20 grammes de nitrobenzine; on opère dans un ballon spacieux. La réaction s'établit spontanément ; on chauffe ensuite doucement au bain de sable, puis on fait bouillir modérément pendant une heure. On étend d'eau, on chasse l'excès de nitrobenzine par la vapeur d'eau, on rend le liquide alcalin et on agite avec la benzine, qui dissout la base cherchée.

La solution benzinique est séchée avec la potasse, filtrée, puis évaporée. Il ne reste plus qu'à distiller le résidu dans le vide. (La Coste et Kuttner).

La p-phénylquinoléine passe à 260°, sous la pression de 77 millimètres. Elle fond à 110-112°; sous l'eau, elle est un peu plus fusible, sa densité à 20° est égale à 1,195. Elle cristallise dans le système orthorhombique en pyramides plus ou moins modifiées; ou en tables, suivant le degré de concentration.

Elle est fort peu soluble dans l'eau, aisément dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Elle donne des sels solubles dans l'eau, qui possèdent tous, sauf le chromate, une fluorescence bleue.

Le *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau, difficilement cristallisable.

Le *chloroplatinate* est peu soluble dans l'eau froide.

Le *tartrate acide*,

$$C^{30}H^{11}Az.C^8H^6O^{12} + 3H^2O^2,$$

est en aiguilles blanches, groupées en faisceaux, fusibles à 153°.

Le *bichromate*,

$$C^{20}H^{11}Az.HCr^2O^7,$$

cristallise en aiguilles orangées, qui fondent à 156°.

L'*iodure de méthyle* s'unit intégralement à la p-phénylquinoléine, en solution éthérée au bain-marie ; on chasse l'éther et on fait cristalliser dans l'eau.

Le *methyliodure* ainsi obtenu a pour formule

$$C^{30}H^{11}Az,C^2H^3I + 2H^2O^2.$$

Il cristallise en longs prismes jaunes, peu solubles dans l'éther et dans l'eau froide, fusibles à 194°.

Dissous dans l'eau et mis en digestion avec le chlorure d'argent, il se transforme en *méthylchlorure*, masse cristalline très soluble, qui fournit un *chloroplatinate* cristallisé en petites aiguilles jaunes, anhydres.

L'*éthyliodure*,

$$C^{30}H^{11}Az.C^4H^5I + 2H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles fines, jaunes, ou en prismes durs, fusibles à 169°.

Tétrahydro-p-phénylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{15}H^{15}Az$.

CH CH² C C⁶H⁵C CH² HC CH² C CH AzH

Le chlorhydrate de cette base prend naissance lorsqu'on fait réagir l'étain et l'acide chlorhydrique sur la p-phénylquinoléine. On décompose la combinaison stannique, qui est cristallisable, par l'hydrogène sulfuré, et on concentre la liqueur filtrée dans un courant d'acide sulfhydrique.

La tétrahydro-p-phénylquinoléine libre est insoluble dans l'eau froide, le chloroforme, la benzine, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Elle n'a pas été obtenue à l'état cristallin et paraît s'altérer à l'air.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{30}H^{15}Az.HCl + 3Aq,$$

cristallise en longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, fondant à 204° en un liquide rouge.

Le *picrate* est en petites aiguilles jaunes, solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 165°.

Le *dérivé nitrosé*,

$$C^{30}H^{14}(AzO^2)Az,$$

en atomes,

$$C^6H^5.C^9H^9Az(AzO),$$

se prépare en ajoutant du nitrite de sodium dans une solution du sulfate. La liqueur se colore en orangé et il se produit un dépôt jaunâtre. Ce précipité, repris à chaud par le pétrole léger, cristallise par le refroidissement en cristaux fusibles à 111-112°.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{30}H^{15}Az),$$

est en faisceaux d'aiguilles, qui fondent à 99-100°.

Le *dérivé benzoïque*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{30}H^{15}Az),$$

cristallise en tables, fusibles à 137°.

Méthyltétrahydro-p-phénylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{17}Az = C^2H^2(C^{30}H^{15}Az)$.
Atom. . . $C^{16}H^{17}Az = C^6H^5.C^9H^9AzCH^3$.

Le chlorhydrate de cette base prend naissance lorsqu'on traite le chlorure de p-phénylméthylquinoléine par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, séparant l'étain par l'hydrogène sulfuré, etc.

Il cristallise en aiguilles concentriques, solubles dans l'alcool et le chloroforme; l'eau pure le dissocie, mais l'eau acidulée le dissout sans altération.

La base libre est un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en gouttelettes huileuses; elle se dissout dans l'éther, qui la laisse à l'évaporation sous forme d'une poudre blanche.

Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin, floconneux, instable.

Le picrate est en lamelles jaunes, fusibles à 147°.

L'*iodométhylate*,

$$C^2H^2(C^{30}H^{15}Az).C^2H^3I + H^2O^2,$$

s'obtient directement en fixant sur la base libre l'iodure de méthyle. Il cristallise dans l'eau en lamelles jaunes; dans l'alcool, en prismes fusibles à 194-195°.

Nitrophénylquinoléines.

Tandis que le brome donne des produits de substitution mal définis avec la p-phénylquinoléine, l'acide azotique fournit aisément des dérivés nitrés, ce qui fait présumer que la nitration porte sur le groupe phényle.

La *nitrophénylquinoléine*,

$$C^{30}H^{10}(AzO^4)Az,$$

s'obtient en ajoutant de l'acide azotique fumant à la p-phénylquinoléine, dissoute dans l'acide acétique ; on chauffe et on précipite par l'eau.

Elle est en cristaux confusément cristallins, fusibles à 173°. Elle est soluble dans l'eau bouillante et dans les dissolvants usuels, ainsi que dans les acides.

Le *chloroplatinate* cristallise en petites aiguilles.

La *dinitro-phénylquinoléine*,

$$C^{30}H^9(AzO^4)^2Az,$$

se prépare par l'action de l'acide fumant, sans acide acétique.

Il est en petits cristaux jaunâtres, fusibles à 208°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans la benzine (L. et S.).

Acides p-phénylquinoléine-sulfonés.

L'acide sulfurique concentré et chaud, après quelques jours de contact, transforme la p-phénylquinoléine en deux acides monosulfonés, α et β, tous deux peu solubles dans l'eau froide, cristallisables dans l'eau bouillante. Pour les séparer, on les transforme en sels ammoniacaux, le sel α cristallisant le premier.

L'*acide α-p-phénylquinoléine-sulfonique*,

$$C^{30}H^{11}Az.S^2O^6 + 2H^2O^2,$$

cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles, insolubles dans l'alcool, brunissant vers 300°.

Oxydé par le permanganate, il engendre de l'acide sulfobenzoïque.

Les sels cristallisent facilement. Ceux de *potassium* et de *baryum* sont peu solubles.

L'*acide β-sulfonique*,

$$C^{30}H^{11}Az.S^2O^6 + H^2O^2,$$

est en lamelles blanches, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il ne fond pas à 300°.

Le *sel d'ammonium* cristallise en écailles anhydres.

IV

ORTHO-PHÉNYLQUINOLÉINE.

Elle se prépare comme le composé *para*, en partant de l'o-nitrodiphényle.

C'est une huile douée d'une fluorescence vert clair, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Elle distille à 270-276°, sous la pression de 80 millimètres. Ses sels, sauf le chromate, sont fluorescents.

Le *chloroplatinate* cristallise en aiguilles jaunes.

Le *bichromate* est en lamelles orangées, fusibles à 125-126°.

L'*iodométhylate* est sous forme de tables jaunes, rougeâtres, fusibles à 163°.

Traité par le chlorure d'argent, il se transforme en un chlorométhylate, dont la solution donne avec le chlorure platinique un précipité qui cristallise en petits amas mamelonnés, fusibles à 192-193° (La Coste et Sorger).

Phényldihydroquinoléylméthane.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie 10 parties d'hydroquinoléine avec 4 parties d'aldéhyde benzoïque, 10 parties de chlorure de zinc et 20 parties d'alcool absolu, la masse se colore en brun. Au bout d'une heure, on verse le mélange dans l'eau bouillante, qui ne dissout que le chlorure de zinc, et on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, puis par l'alcool, absolu. Il se forme un chlorhydrate, soluble à chaud dans l'alcool avec une couleur rouge violet ; en traitant le soluté par la potasse, il se forme un précipité, qui se dépose dans la benzine en cristaux jaune de soufre, fondant vers 152°. C'est à ce corps qu'Einhorn donne le nom de *phényldihydroquinoléylméthane.*

C'est un produit de condensation qui présente les réactions des leucobases. En solution dans l'alcool, additionné d'acide chlorhydrique, il donne par les oxydants (chlorure ferrique, bioxyde de manganèse et chloranile) une matière colorante verte.

Le *para-nitrophényldihydroquinoléylméthane*, se prépare avec l'hydroquinoléine et l'aldéhyde p-nitrobenzoïque. C'est un corps fusible à 177°, qui donne par oxydation une matière colorante verte. Le produit de réduction par la poudre de zinc, de la solution alcoolique de son sel chlorhydrique, engendre une matière colorante violette avec les oxydants, changement de coloration qui indique qu'on se trouve en présence d'un corps appartenant à la série du triphénylméthane (Einhorn)

BENZYLQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{6}(C^{18}H^{7}Az)$.
Atom. . . $C^{9}H^{6}(C^{7}H^{7})Az$.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie et à l'abri de l'air, pendant 4 heures environ, un mélange à parties égales de quinoléine et de chlorure de benzyle, il se forme une masse qui cristallise en lamelles solubles dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, fondant à 65°. Ce composé, qui renferme

$$C^{18}H^{7}Az.C^{14}H^{7}Cl.3H^{2}O^{2},$$

engendre un chloroplatinate, qui paraît dimorphe, et un chloromercurate peu soluble. Traité par la potasse à froid ou par l'ammoniaque à chaud, il perd de l'acide chlorhydrique et il se précipite une base huileuse, résinifiable à l'air, la benzoquinoléine.

Par l'action de l'oxyde d'argent sur la combinaison primitive, la même base prend naissance, alors que théoriquement on devrait obtenir un hydrate d'ammonium quaternaire.

Bien que cette base soit très altérable, son chlorhydrate est stable et identique avec la combinaison primitive, formée par l'union directe de la quinoléine et du chlorure de benzyle (Claus et Himmelmann). Ce sel donne avec le sublimé un précipité fusible à 142°, peu soluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{7}Az.C^{14}H^{7}Cl.PtCl^{2},$$

est un précipité pulvérulent, jaune clair, qui se dépose de ses dissolutions froides en aiguilles d'un jaune foncé, peu solubles dans l'eau, fondant à 246°.

En remplaçant le chlorure de benzyle par le bromure, on obtient la *bromobenzylquinoléine*,

$$C^{18}H^{7}Az.C^{14}H^{7}Br.$$

Ce composé, comme le dérivé chloré, jouit de la propriété de s'unir aux halogènes pour engendrer des produits d'addition bien cristallisés.

La *bibromure de bromobenzylquinoléine*,

$$C^{18}H^{7}Az.C^{14}H^{7}Az.Br^{2},$$

est en beaux cristaux orangés, fusibles à 100°, solubles dans l'alcool, surtout à chaud.

Le *biiodure*,

$$C^{18}H^{7}Az.C^{14}H^{7}Az.I^{2},$$

se présente sous forme d'aiguilles violettes, solubles dans l'alcool bouillant, fondant à 109-110°.

Le *bichlorure*,

$$C^{18}H^7Az.C^{14}H^7Az.Cl^2,$$

est en longues aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 80°.

Le *bibromure de chlorobenzylquinoléine*,

$$C^{18}H^6Az.C^{14}H^7Cl.Br^2,$$

cristallise en beaux prismes, fusibles à 91-92° (Claus).

BÉTAÏNE QUINOLÉIQUE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{22}H^9AzO^4. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{11}H^9AzO^2 = C^9H^7Az \langle {CH^2 \atop CO} \rangle O. \end{cases}$$

En chauffant des quantités équimoléculaires de quinoléine et d'acide monochloracétique, Gerichten a obtenu la bétaïne de la quinoléine, qui donne un chloroplatinate

$$C^{22}H^9AzO^4.HCl.PtCl^2,$$

cristallisant en aiguilles orangées, groupées en étoiles, assez solubles dans l'eau, contenant deux molécules d'eau qui se dégagent à 100°.

Rhoussopoulos conseille de mélanger des poids équimoléculaires de base et de chloracétate d'éthyle ; après avoir agité fortement, on voit se former, par le repos de beaux cristaux, qui résultent de l'union intégrale des deux composants :

$$C^{18}H^9Az + C^4H^4(C^4H^3ClO^4) = C^4H^4(C^{22}H^{10}AzO^4Cl).$$

On dissout ces cristaux dans un peu d'alcool absolu, puis on ajoute un léger excès d'éther : il se dépose de belles aiguilles incolores, groupées en étoiles, très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{14}AzO^4Cl.PtCl^2,$$

se présente en gros cristaux d'un jaune d'or, ou en fines aiguilles groupées en faisceaux.

Lorsqu'on traite le chlorure par l'oxyde d'argent, il y a formation de chlorure d'argent, d'alcool et de bétaïne quinoléique :

$$C^{26}H^{14}AzO^4Cl + AgHO^2 = AgCl + C^4H^6O^2 + C^4H^2(C^{18}H^7Az)O^4.$$

La bétaïne quinoléique fond vers 171°; elle est très soluble dans l'eau et dans l'acool, insoluble dans l'éther; ses dissolvants l'abandonnent en beaux cristaux, qui renferment une molécule d'eau de cristallisation.

Le *chlorhydrate*, très soluble dans l'eau, est en cristaux épais, incolores et brillants.

Le *chloroplatinate* est en longues aiguilles orangées, groupées en étoiles (R.).

RÉSORCINE-QUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{24}AzO^{4}$.
Atom. . . $C^{20}H^{24}AzO^{2}$.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie la résorcine avec deux molécules de quinoléine, les deux corps se combinent; on purifie la combinaison par des lavages à l'eau et des cristallisations répétées dans l'alcool absolu.

Elle est en lamelles d'un éclat argentin, insolubles dans l'eau, fusibles à 102°. L'eau bouillante, les acides et les alcalis la dédoublent en reproduisant les générateurs. Elle est douée de propriétés antiseptiques très marquées (Hock).

L'hydroquinon engendre avec la quinoléine un produit analogue, peu stable, qui se colore en rouge à l'air humide (Hock).

QUINOPHTALONE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{9}AzO^{4}$.
Atom. . . $C^{17}H^{9}AzO^{2}$.

On chauffe à 150° de la quinoléine en excès avec de l'anhydride phthalique; on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'acide acétique glacial; on le reprend par la benzine bouillante, qui le laisse déposer en petites aiguilles dorées, groupées concentriquement.

La quinophthalone est à peine soluble dans l'eau, même bouillante, plus soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'éther de pétrole, très soluble dans la benzine, l'acide acétique cristallisable et l'acide sulfurique; l'eau précipite ce dernier soluté.

L'hydrogène naissant est sans action et il en est de même d'une dissolution bouillante de potasse; fondue avec la potasse caustique, elle se résout en quinoléine et en acide benzoïque.

Elle fond à 235° et se sublime en fines aiguilles, lorsqu'on la chauffe modérément.

Elle engendre des acides sulfoconjugués, qu'on sépare facilement au moyen des sels de baryum (Traub).

ACIDES QUINOLÉINE-SULFONÉS.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7Az.S^2O^6$.
Atom. . . $C^9H^7Az.SO^3$.

Liubawin chauffe pendant quelques jours, au bain-marie, 1 partie de quinoléine avec 10 parties d'acide sulfurique fumant; on étend d'eau et on neutralise par la baryte.

Suivant Fischer et Bedall, lorsqu'on attaque la quinoléine par l'acide fumant, il se produit un mélange de deux acides sulfoconjugués, les acides *méta* et *ortho*. A 100°, il ne se forme guère que 3 % du premier, et jusqu'à 15 % à 140-150°. Ces deux isomères sont difficiles à séparer; on y parvient cependant en utilisant la différence de solubilité des sels de calcium.

Les sels potassiques, fondus avec du cyanure de potassium, engendrent les nitriles des acides o-et m-quinoléine-carboniques, $C^{18}H^6C^2Az$.

Gros cristaux, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, donnant par fusion avec la soude de l'oxyquinoléine. Chauffés à 100° avec de l'eau et du brome, ils fournissent de la tri et de la tétrabromoquinoléine.

Le sel d'argent de l'acide quinoléine-o-sulfoné, chauffé à 200°, en tubes scellés, avec l'iodure d'éthyle, fournit l'éther éthylique,

$$C^4H^4(C^{18}H^7Az.S^2O^6),$$

que l'hydrate de baryum transforme en sels barytiques,

$$C^{18}H^6BaAz.S^2O^6.$$

On n'a pu préparer que les éthers de cet acide et jamais les bétaïnes, ce qui distingue l'acide *ortho* de l'acide *para*. En outre, le premier donne facilement avec le perchlorure de phosphore le composé,

$$C^{18}H^6Az.S^2O^4Cl,$$

tandis qu'il a été impossible jusqu'ici de chlorer l'acide *para*.

Le brome et les agents de nitration donnent également des résultats différents avec ces deux acides (Claus et Küttner).

La *quinoléyl-p-sulfobenzylbétaïne*,

$$C^{14}H^6(C^{18}H^7Az.S^2O^6)+2H^2O^2,$$

se prépare en faisant digérer pendant quelque temps au bain-marie l'acide p-sulfoné avec le chlorure ou bromure de benzyle. Elle se présente sous forme de gros cristaux, solubles dans l'eau et dans l'éther, perdant leur eau de cristallisation à 100°.

Elle donne des sels très instables, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, ainsi qu'un sel double de platine, qui se dissocie par le lavage.

Avec les alcalis, au contraire, de même que l'éthylbétaïne, elle engendre des composés que ni les alcalis, la baryte, l'oxyde d'argent, ou même la vapeur d'eau à haute température, ne peuvent détruire pour régénérer l'acide sulfoconjugué.

En prolongeant l'action de ces réactifs sur ces bétaïnes, on n'obtient qu'une masse rouge, résineuse.

Les bétaïnes de l'acide quinoléine-β-carbonique, traitées par les alcalis, engendrent des composés qui se laissent facilement saponifier.

Les bétaïnes éthyl et benzylsulfoniques, en solution aqueuse concentrée, chauffées avec de l'iodure de potassium ioduré, laissent déposer : la première, des cristaux rouge brun, ayant pour formule,

$$C^{18}H^6Az.S^2O^6.C^4H^5I^5;$$

la seconde, des cristaux d'un bleu métallique,

$$C^{16}H^6Az.S^2O^6.C^{14}H^7I^5.$$

Ces deux dérivés sont détruits par l'eau, qui met l'iode en liberté, avec régénération de l'éthyl et de la benzylbétaïne.

On obtient des résultats analogues avec le brome et le bromure de potassium (Claus et Stegelitz).

En ajoutant de temps en temps une solution alcoolique d'iode à un mélange d'acide quinoléine-p-sulfoné et d'iodure de potassium ioduré, on obtient à la longue une combinaison double, qui se dépose sous forme de cristaux verts, indécomposables par l'eau à 100°, mais que la chaleur dissocie à partir de 300°.

Les bétaïnes de l'acide quinoléine-p-sulfoné engendrent des sels doubles avec le sublimé, le chlorure de cadmium, etc. La combinaison mercurique, a pour formule,

$$C^4H^4(C^{18}H^7Az.S^2O^6).2HgCl.$$

Les *acides disulfonés de la quinoléine* se préparent en chauffant en tubes scellés, à 140°, pendant quarante-huit heures, l'acide monosulfoné avec le double de son volume d'acide sulfurique fumant; on sature par un lait de chaux et on traite par l'acétate de baryum la liqueur filtrée; on chauffe et on précipite la baryte par l'acide sulfurique, ce qui fournit un mélange d'acides α et β-quinoléine-disulfonés.

Le premier,

$$C^{18}H^7Az.S^4O^{12}+3H^2O^2,$$

est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu.

Le *sel barytique* cristallise en aiguilles fines, qui contiennent trois molécules d'eau de cristallisation.

L'*acide α-oxyquinoléine-sulfoné*,

$$C^{18}H^7AzO^2.S^2O^6 + H^2O^2,$$

en atomes,

$$C^9H^5Az \begin{cases} OH \\ SO^3H \end{cases} + H^2O,$$

résulte de l'action de la soude à 100° sur l'α-quinoléine-disulfonate de potassium; on reprend par l'acide sulfurique. Le sel qui se forme est soluble dans l'eau chaude.

L'*α-dioxyquinoléine*,

$$C^{18}H^7AzO^4,$$

se prépare en chauffant à 200° l'α-quinoléine-disulfonate de potassium avec 5 parties de soude.

Cette base, qui s'oxyde à l'air, est très soluble dans l'éther, moins soluble dans la benzine.

La Coste et Valeur ont préparé : l'acide β-quinoléine-disulfoné, le β quinoléine-disulfonate de baryum, l'acide β-oxyquinoléine-disulfoné, la β-dioxyquinoléine.

CYANOQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^6(C^2Az)Az$.
Atom. . . $C^9H^6Az.CAz$.

Lorsqu'on distille 7 parties de quinoléine-sulfite de sodium, bien desséché, avec 2 parties de cyanure de potassium pur, on obtient un produit huileux, passant au-dessus de 300°, qui se prend partiellement en masse par le refroidissement. Purifié par cristallisation dans la ligroïne, le produit solide se présente sous forme d'aiguilles brillantes, incolores, fusibles à 87-88°; l'eau bouillante la laisse déposer à froid sous forme de beaux prismes, peu solubles dans l'eau froide et dans la ligroïne, très solubles dans l'alcool, la benzine, le sulfure de carbone.

Suivant Bedal et Fischer, dans la préparation précédente, il se forme deux cyanoquinoléines isomériques : le composé décrit ci-dessus est accompagné d'un liquide huileux constituant l'o-cyanoquinoléine.

La formation de ces deux isomères est due à ce que deux acides sulfoconjugués prennent naissance, comme on vient de le voir, par l'action de l'acide sulfurique sur la quinoléine; et comme ces deux acides ont sensiblement les mêmes formes cristallines et les mêmes coefficients de solubilité, il est à peu près impossible de les séparer par cristallisation dans l'eau.

Chauffée à 140-150° avec de l'acide chlorhydrique, la cyanoquinoléine solide se transforme rapidement en un acide cristallisé, peu soluble dans l'eau,

sublimable en petits cristaux blancs, fusible au-dessus du point d'ébullition de l'acide sulfurique.

$$C^{18}H^6(C^2Az)Az + 2H^2O^2 = AzH^3 + C^{20}H^7AzO^4,$$

c'est l'acide m-quinoléine-carbonique.

ACIDE QUINOLÉIQUE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^9AzO^6. \\ \text{Atom.} \ldots & C^9H^9AzO^3. \end{array} \right.$$

Il prend naissance, en petites quantités, lorsqu'on attaque 13 parties de quinoléine par une dissolution bouillante contenant 30 parties de permanganate de potassium. A l'évaporation, il reste un résidu qui cède à l'alcool un sel potassique, qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu ; on enlève l'acide libre au moyen de l'éther.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 145°; il est peu soluble dans l'eau froide. En présence du sel ammoniac et du perchlorure de fer, il se produit une coloration violette, qui brunit rapidement. Chauffé avec de la potasse, il dégage de l'aniline. Sa dissolution dans la gylcérine possède une fluorescence violette ; à 180°, il y a formation d'acide carbonique et d'aniline.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe, à peine soluble dans l'eau, cristallisant peu à peu au sein de ce liquide.

HYDROQUINOLÉINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{36}H^{18}Az^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{18}H^{18}Az^2 = (C^9H^9Az)^2. \end{array} \right.$$

Elle a été obtenue par Königs en attaquant la quinoléine par le zinc et d'acide acétique ; ou encore, en la faisant bouillir avec de l'acool, en présence de l'amalgame de sodium. Wyschnegradsky a opéré au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique.

On peut aussi faire bouillir la base avec de la limaille de zinc et de l'ammoniaque; on distille pour enlever la base non attaquée, qui passe avec la vapeur d'eau. Le résidu est dissous dans la benzine et on précipite par la ligroïne.

C'est une base faible, amorphe, fusible à 162°, dont les solutés acides sont précipités par l'eau et par l'acétate de sodium. Elle donne avec le nitrite de sodium un corps rougeâtre, sans doute un dérivé nitrosé. Sa solution alcoolique précipite par le sublimé et par l'acide picrique.

DIQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{14}Az^2$.

En 1867, Greville Williams a obtenu des matières colorantes oranges en attaquant la quinoléine et ses homologues supérieurs par le sodium. Reprenant cette question en 1878, il a vu que la diquinoléine et la lépidine brunissent et se solidifient, lorsqu'on les chauffe avec de l'amalgame de sodium à 10 %. Ces bases se polymérisent et la première fournit de la quinoléine. L'addition d'eau sépare une huile jaunâtre, qui se dissout à l'ébullition dans l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique. Il se dépose, par le refroidissement, des cristaux ayant pour formule,

$$C^{36}H^{14}Az^2.HCl,$$

Ce chlorhydrate doit être desséché dans l'obscurité, car la lumière l'altère.

Pour préparer la diquinoléine, Claus conseille de chauffer du chlorhydrate de quinoléine, entre 180 et 200°, pendant sept à huit heures, avec une certaine quantité d'aniline.

Elle cristallise en aiguilles jaune clair, fusibles à 114°, non volatiles dans la vapeur d'eau, ce qui permet de les séparer de l'aniline ou de la quinoléine. Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; elle se dissout dans les acides étendus, auxquels elle communique une coloration d'un rouge intense. Toutefois, l'acide azotique la décompose, lorsqu'on cherche à évaporer la dissolution; par oxydation, elle fournit un acide que Claus considère comme un polymère de l'acide pyridine-dicarboxylique. Cet acide, qui cristallise en aiguilles fusibles à 96°, est très soluble dans l'eau chaude; ses sels sont amorphes.

On vient de voir que Claus a donné le nom de *diquinoléine* à la base qu'il a obtenue en faisant réagir l'aniline sur le chlorhydrate de quinoléine et qu'il la considère comme identique avec la base $C^{36}H^{14}Az^2$ que G. Greville a préparée en faisant réagir le sodium sur la quinoléine. Jellinek est arrivé à des conclusions différentes.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool et dans le xylène, le point de fusion s'élève graduellement de 120° à 136°,5, et on obtient finalement un corps qui répond à la formule d'une *amidophénylquinoléine*, $C^{30}H^{12}Az^2$.

Elle cristallise en fines aiguilles incolores, à peine solubles dans l'eau froide, très solubles dans la benzine, l'éther, l'alcool, le chloroforme, le xylène et l'eau bouillante; aussi, peut-on l'isoler du produit brut qui lui a donné naissance en épuisant celui-ci par de grandes quantités d'eau bouillante; la base cristallise par le refroidissement.

Oxydée par le permanganate de potassium, elle engendre trois acides différents : le premier, à peine soluble dans l'eau, est très soluble dans l'éther et dans les acides dilués; les deux autres, qui sont insolubles dans l'eau bouil-

lante, donnent avec le sulfate ferreux une coloration rouge et fournissent de la pyridine par distillation avec de la chaux.

Le *chlorhydrate d'amido-phénylquinoléine*,

$$C^{30}H^{12}Az^{2}.2HCl,$$

cristallise en fines aiguilles soyeuses, hygroscopiques, peu stables à l'air humide.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{30}H^{12}Az^{2}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

est sous forme d'aiguilles brillantes, d'un jaune isabelle, décomposables par l'eau.

L'*iodométhylate*,

$$C^{30}H^{12}Az^{2}.C^{2}H^{3}I,$$

est en aiguilles microscopiques, d'un jaune rougeâtre, fondant vers 220°, en se décomposant, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool (Jellinek).

Diquinolylines.

1°

α-diquinolyline.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^{2} = C^{18}H^{5}(C^{18}H^{7}Az)Az$.
Atom. . . $C^{18}H^{12}Az^{2}$.

Le composé $C^{36}H^{12}Az^{2}$, préparé par Weidel au moyen de la quinoléine et du sodium, a été obtenu ensuite par Fischer, puis par Claus et Stegelitz, qui l'ont appelé *α-diquinoléyle*, tandis que Henzichsen et Ostermayer lui ont donné le nom d'*α-diquinolyline*. Weidel et Strache proposent la dénomination de *Pyα-Pyα-diquinoléyle*.

On chauffe, pendant deux ou trois heures, à 192°, 100 parties de quinoléine avec 15 parties de sodium (Weidel). Il se fait une vive réaction, le liquide tourne au violet, s'épaissit, devient pâteux. On reprend la masse par la benzine bouillante, on lave la dissolution avec de l'eau, tant que cette dernière se colore en brun, puis on procède à la distillation. A 230°, il passe de la quinoléine non altérée, et on pousse la distillation jusqu'à 260°; le résidu est alors distillé dans un courant d'hydrogène: il passe dans le récipient une huile jaunâtre, qui se prend bientôt en masse cristalline.

Les cristaux sont essorés à la trompe, lavés à l'alcool, dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique d'une concentration moyenne. A l'évaporation, la dissolution brune laisse déposer des aiguilles jaunes, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique faible et qu'on décompose finalement par l'ammoniaque. On fait cristalliser la base libre dans l'alcool.

Weidel et Glaser préparent l'α-diquinoléyle de la manière suivante : on chauffe au bain-marie un kilogramme de quinoléine pure avec 80 grammes de sodium ; la température s'élève à 105-106°, puis retombe à 100° ; on l'augmente progressivement jusqu'à 160° et on laisse refroidir au bout de six heures. En traitant la masse par l'éther, ce véhicule s'empare d'un peu de diquinoléyle et 250 grammes environ de matières résineuses, non encore étudiées. La partie insoluble est une combinaison cristalline de diquinoléyle et de tétrahydroquinoléine, dont on opère la séparation par distillation.

Elle est sous forme de lamelles ou d'aiguilles incolores, fusibles à 175°,5, appartenant au système monoclinique. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Elle ne passe à la distillation qu'au-dessus de 400°.

Oxydée par l'acide chromique, l'acide nitrique ou le permanganate de potassium, elle donne divers produits qui seront examinés plus bas. Chauffée avec de l'acide sulfurique fumant, elle se convertit en un acide disulfoné.

Bien que sa solution alcoolique soit neutre aux réactifs colorés, elle forme avec les acides des sels cristallisés.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{36}H^{12}Az^2,2HCl + 4H^2O^2,$$

est en fines aiguilles, peu colorées, décomposables par l'eau. A 100°, il perd de l'acide chlorhydrique et laisse pour résidu un monochlorhydrate,

$$C^{36}H^{12}Az^2.HCl.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{12}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4 + H^2O^2,$$

se présente sous forme d'aiguilles microscopiques, d'un jaune rougeâtre, à peine solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloraurate*,

$$C^{36}H^{12}Az^2.HCl.Au^2Cl^3 + 2H^2O^2,$$

est en petites aiguilles, d'un jaune clair, un peu plus solubles que les précédentes.

Le *sulfate*,

$$C^{36}H^{12}Az^2.S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

se prépare en dissolvant la base dans l'acide sulfurique dilué.

Cristaux incolores, jaunissant lentement à la température ordinaire, rapidement à 100°, décomposables par l'eau en acide et en base.

L'*iodométhylate*,

$$C^{36}H^{12}Az^2,C^2H^3I,$$

se prépare en ajoutant de l'iodure de méthyle à une dissolution alcoolique de la base. Au bout de deux ou trois jours, il se dépose sous forme de cristaux brillants. La combinaison est rapide lorsqu'on chauffe, en tubes scellés, le mélange à 100°.

Il cristallise dans l'eau chaude en petites aiguilles d'un jaune clair, qui paraissent appartenir au système orthorhombique.

Il est soluble dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial. Il brunit vers 200°, fond à 280-286°, en se décomposant.

L'*acide disulfoné*,

$$C^{36}H^{12}Az^2.2S^2O^6,$$

en atomes,

$$C^{18}H^{10}Az^2(SO^3H)^2,$$

se prépare en chauffant pendant 3 ou 4 heures, à 170°,10 parties de base avec 11 parties d'acide sulfurique et 34 parties d'anhydride sulfurique.

Il est en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau.

Le *sel potassique*,

$$C^{36}H^{10}K^2Az^2.S^4O^{12} + 5H^2O^2,$$

qu'on obtient par saturation avec le carbonate de potassium, est un sel bien cristallisé.

Les *sels d'ammonium* et de *sodium* sont également cristallisés. Leur saveur est très amère.

La fusion du sel potassique, avec la potasse caustique, fournit un corps phénolique, difficilement cristallisable, très altérable à l'air, ayant pour formule $C^{36}H^{12}Az^2O^4$ (Weidel).

L'acide libre précipite par l'acétate de plomb.

L'oxydation de l'α-diquinoléyle, par le permanganate, fournit les acides suivants : cyclothraustique, quinaldique, oxy-isocinchoméronique, anthranilique.

On dissout 10 parties d'α-diquinoléyle dans 500 parties d'acide acétique bouillant, puis on ajoute, par petites portions, une solution bouillante de 65 parties de permanganate de potassium dans un litre d'eau ; on laisse refroidir et on filtre (Weidel et Strache).

Le précipité manganique entraîne l'acide cyclothraustique, qu'on isole en mettant le tout en suspension dans l'eau et en faisant passer un courant d'acide sulfureux, jusqu'à dissolution complète du manganèse : l'acide reste comme résidu, à l'état insoluble.

Le liquide filtré, distillé dans un courant de gaz carbonique, laisse déposer à l'état cristallisé l'acide α-oxy-cinchoméronique. Enfin, les eaux mères, additionnées d'acide sulfurique, abandonnent à l'éther les acides quinaldique et anthranilique.

Acide cyclothraustique, $C^{34}H^{12}Az^2O^6$.

On le purifie en passant par le sel potassique, qu'on décompose ensuite pour régénérer l'acide, celui-ci étant facilement cristallisable dans le xylène bouillant.

Il est en petites aiguilles incolores, feutrées, insolubles dans l'eau, même à l'ébullition, solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le xylène, l'acide acétique. L'acide chlorhydrique le transforme en un chlorhydrate peu stable, qui fond à 250° (non corr.).

Le *sel de calcium,*

$$C^{34}H^{11}CaAz^2O^6 + 2H^2O^2,$$

cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles fines, brillantes.

Le *sel de baryum* ressemble au précédent, mais il ne retient pas d'eau de cristallisation.

L'*anhydride,*

$$C^{34}H^{10}Az^2O^4,$$

se prépare en dissolvant l'acide dans l'anhydride acétique. Par le refroidissement, il se dépose en longues aiguilles incolores, fusibles à 196°, assez soluble dans le xylène, la benzine, le chloroforme. La potasse bouillante le dissout lentement en reproduisant le générateur.

Oxydé en solution acétique par le permanganate, l'acide cyclothraustique fournit les mêmes dérivés que l'α-diquinoléine : les acides quinaldique, oxyisocinchoméronique et anthranilique.

Traité par le permanganate, en solution alcaline, il se transforme en *acide pyridanthrilique,*

$$C^{30}H^{10}Az^2O^{14},$$

corps qui cristallise en fines lamelles nacrées, brunissant à 255° et fondant à 265-266°, en se décomposant. Cet acide, oxydé à son tour, engendre les acides isocinchoméronique et anthranilique.

Acide α-oxy-isocinchoméronique, $C^{14}H^5AzO^{10}$.

On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, puis dans l'acide chlorhydrique dilué, en présence du noir animal. Il cristallise en prismes mal définis, qui brunissent vers 180° et fondent à 287-289°.

En solution aqueuse, il ne se colore pas avec le chlorure ferrique, tandis

que le sulfate ferreux le colore en jaune intense. L'eau ne l'altère pas, même à 150°, et il en est de même de l'acide acétique, jusqu'à 195°. Chauffé pendant 3 ou 4 heures avec de l'acide acétique, contenant 2 % d'anhydride, il perd une molécule d'acide carbonique et se convertit en *acide α-oxy-isonicotianique*, $C^{12}H^5AzO^6$.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^5Ba^2AzO^{10},$$

est en aiguilles soyeuses, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel d'argent*,

$$C^{14}H^5Ag^2AzO^{10},$$

cristallise en longues aiguilles incolores, à peine solubles dans l'eau bouillante.

Acide α-oxy-isonicotianique, $C^{12}H^5AzO^6$.

Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles, brillantes, fondant sans altération à 256°. Le chlorure ferrique est sans action sur lui, tandis que le sulfate ferreux le colore en jaune.

Le *sel d'argent*,

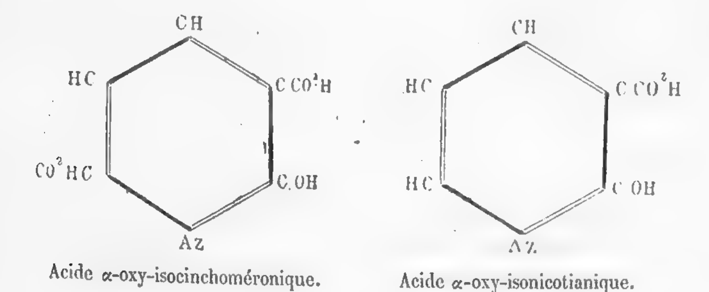
$$C^{12}H^4AgAzO^6,$$

est sous forme de fines aiguilles soyeuses, remarquablement stables.

A la distillation, l'acide α-oxy-isonicotianique donne de l'α-oxypyridine $C^{10}H^5AzO^2$, fusible à 107° :

$$C^{12}H^5AzO^6 = C^2O^4 + C^{10}H^5AzO^2.$$

En s'appuyant sur ce fait, découvert par Hantsch, que les acides pyridine-dicarbonés perdent aisément de l'acide carbonique, dans la position α, par la chaleur ou l'acide acétique, Weidel et Strache ont proposé les deux schémas suivants :



Acide α-oxy-isocinchoméronique. Acide α-oxy-isonicotianique.

Pour l'α-diquinoléine, ils admettent le schéma suivant :

CH CH CH CH
HC C CH HC C CH
HC C C C CH
CH Az Az CH

Pyα-pyα-diquinoléyle.

L'oxydation de ce corps par le permanganate, en solution alcaline, engendre de l'acide isocinchoméronique, de l'acide pyridanthrilique et de l'acide anthranilique (W. et S.).

2°

β-*Diquinolyline.*

Ce corps, qui est isomérique avec le précédent, se forme en petites quantités dans la distillation de l'acide cinchonique avec la chaux (Weidel). Il a été préparé par Japp et Graham, en chauffant la quinoléine, à 240-250°, avec le chlorure de benzoyle.

Muller et Zimmermann, en faisant passer des vapeurs de quinoléine dans un tube chauffé au rouge naissant, ont obtenu un liquide noir, donnant par fractionnement : 1° de la benzine et de la quinoléine non altérée; 2° un liquide passant bien au delà de 360° et cristallisant dans l'alcool en cristaux fusibles à 191°. Lorsqu'on soumet l'acide o-quinoléine-sulfurique à la distillation sèche, il se fait un dégagement d'acide sulfureux et il passe à la distillation un liquide huileux, qui se prend rapidement en masse. Ce produit est identique avec celui de Weidel, de Japp et de Graham. On le purifie en le dissolvant dans l'acide sulfurique faible, précipitant par un alcali, et par des cristallisations dans la benzine (Fischer et van Loo).

La β-diquinolyline cristallise dans l'alcool en tablettes soyeuses, fusibles à 191° (J. et G.), à 191,5 (W.), sublimables en aiguilles. Elle diffère de son isomère par son point du fusion, sa forme cristalline, sa moindre solubilité dans l'alcool; elle est insoluble dans l'eau, fort peu dans l'éther et dans l'alcool chaud, mais elle se dissout aisément dans le chloroforme et dans la benzine bouillante.

Oxydée par l'acide chromique, en quantité théorique, elle se transforme en un acide, $C^{20}H^{7}AzO^{6}$, fusible à 255-256°, différent des six acides carboquinoléiques connus, l'*acide anacarboquinoléique* (F. et L.).

C'est une base faible, que l'eau précipite de ses dissolutions acides, et qui ne se combine pas avec l'iodure de méthyle, même à la température de 150°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

s'obtient en ajoutant dans une dissolution chlorhydrique du chlorure platinique, également dissous dans l'acide chlorhydrique. C'est un précipité granuliforme.

3°

Diquinolylines de synthèse.

Roser a préparé l'une d'elles en chauffant pendant 4 ou 5 heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange formé de 5 parties de nitrobenzine, 15 parties de sulfate de benzine, 35 parties de glycérine et 25 parties d'acide sulfurique ; en ajoutant de l'eau au produit de la réaction, puis une lessive de potasse, il se sépare une masse goudronneuse, qu'on épuise à chaud par la benzine. Cette dernière laisse à la distillation un corps cristallin, coloré en brun, qu'on purifie en le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, additionné d'un peu de noir animal ; on décompose le sulfate formé par un alcali.

Ce produit de synthèse est peu soluble dans l'eau bouillante, un peu mieux dans l'éther et dans l'alcool, facilement dans la benzine ; il cristallise en lamelles faiblement colorées en jaune, fusibles à 178°.

Le *chlorhydrate*, qui est très soluble dans l'eau, se dépose dans ce liquide en fines aiguilles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

est une poudre cristalline, fort peu soluble dans l'eau.

L'*azotate* se dépose par le refroidissement, sous forme de longues aiguilles. L'acide nitrique, même à chaud, n'a aucune action sur ce sel.

La *solution sulfurique* possède une belle fluorescence bleue.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à une solution du chlorhydrate, il se forme un précipité cristallin jaune rougeâtre, $C^{36}H^{12}Az^{2}Br^{4}$, produit d'addition, qui se dédouble dans l'eau chaude, de manière à reproduire la base libre.

Chauffée à 190° pendant quelques heures, en vase clos, avec un grand excès d'acide de Nordhausen, la base se transforme en un *acide disulfoconjugué*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.S^{4}O^{12},$$

qui est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais qui se dissout facilement dans l'ammoniaque étendue, pour se précipiter bientôt après sous forme d'un sel ammoniacal peu soluble, dernière propriété qu'on utilise pour purifier l'acide.

Le *sulfoconjugué sodique*,

$$C^{36}H^{10}Na^2Az^2.S^4O^{12} + 5H^2O^2,$$

cristallise dans l'alcool étendu en petites aiguilles incolores.

L'*iodométhylate*,

$$C^{36}H^{12}Az^2(C^2H^3I)^2,$$

et l'*iodéthylate*,

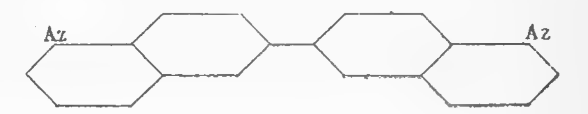
$$C^{36}H^{12}Az^2(C^4H^5I)^2,$$

se préparent en chauffant pendant quelques instants une solution alcoolique de la base avec l'iodure de méthyle ou d'éthyle.

Ce sont des corps jaunes, cristallins, facilement solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool, fondant au voisinage de 300° et se décomposant.

L'étude de cette base démontre qu'elle est isomérique avec celle de Weidel, car cette dernière ne se combine qu'à une seule molécule d'iodure de méthyle ou d'éthyle (Roser).

D'après Miller et Kinkelin, la base de Roser est une p(β)-p(β)-diquinolyline, qu'on peut représenter par le schéma suivant :



Ces deux chimistes ont cherché à préparer d'autres quinolylines synthétiques, en prenant pour point de départ l'aldéhyde m-nitrocinnamique : on le convertit en m-nitrophénylquinoline avec l'aniline et l'acide chlorhydrique, on amène ce dérivé nitré à l'état de dérivé amidé, qu'on traite par la glycérine et l'acide sulfurique, en présence d'un oxydant, d'après le procédé de Skraup.

On chauffe 20 parties de méta-amidophénylquinoléine avec 70 parties de glycérine, 60 parties d'acide sulfurique et 15 parties de nitrophénol. Il se forme un mélange de deux diquinolylines, que les auteurs représentent par les schémas suivants :

Le premier de ces corps fond à 159°, le second à 115°.

Pour les isoler, on traite par l'eau le produit brut de la réaction, on filtre, on concentre et on précipite par la soude ; on purifie le précipité dans la ben-

zine : le précipité fusible à 159° cristallise le premier; l'autre, qui reste dans les eaux mères, est isolé en passant par le chlorhydrate.

La *diquinolyline* fusible à 159° est en petites lamelles rectangulaires, peu solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine; elle n'est pas distillable sans altération.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.2HCl + 2H^{2}O^{2},$$

cristallise en lamelles très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

est une poudre cristalline peu soluble.

Le *sulfate* est en aiguilles groupées concentriquement

Le *picrate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}[C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}],$$

fond à 240°.

L'*iodométhylate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.C^{2}H^{3}I,$$

est en aiguilles jaune d'or, fusibles à 263°.

La *diquinolyline* fusible à 115° est en cristaux d'un jaune de miel, appartenant au système triclinique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.2HCl + 3H^{2}O^{2},$$

cristallise en lamelles très solubles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

est une poudre cristalline, peu soluble.

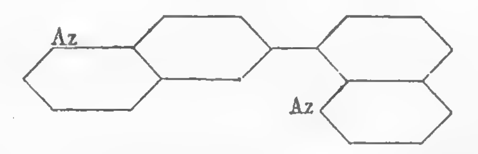
Le *picrate* et le *chromate* sont des précipités cristallins (M. et K.).

La *δ-diquinolyline* de Fischer (B_2-B_4-diquinolyle de Baeyer) a été préparée au moyen de la diphényline.

On chauffe un mélange de 20 parties de chlorhydrate de diphényline, 10 parties de nitrobenzine, 48 parties de glycérine, et 40 parties d'acide sulfu-

rique. Après une heure et demie de chauffe au réfrigérant ascendant, on reprend la masse par de l'eau additionnée de soude : il se dépose une matière visqueuse, qu'on épuise par la benzine bouillante. La base cristallise par le refroidissement.

On achève de la purifier en passant par le chlorhydrate, puis par le sulfate. W. Fischer la représente par le schéma suivant :



Elle cristallise en lamelles incolores, brillantes, fusibles à 148°, presque insolubles dans l'eau, fort peu dans l'éther, mais très solubles à chaud dans l'alcool et dans la benzine.

Le *chlorhydrate de δ-diquinolyline*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.2HCl,$$

cristallise en fines aiguilles blanches, insolubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4} + H^{2}O^{2},$$

est un précipité cristallin, jaune rougeâtre, à peine soluble dans les dissolvants.

Le *sulfate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

se présente sous forme de lamelles blanches, insolubles dans l'alcool, même bouillant.

Le *picrate* est en longues aiguilles, jaune de soufre, fondant à 268° (non corr.), à peine solubles dans l'alcool et dans l'eau, même à l'ébullition.

Le *chromate* cristallise en fines aiguilles orangées, solubles dans les acides dilués.

L'*iodométhylate*,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.C^{2}H^{3}I,$$

se forme en chauffant la base à 100° avec l'iodure de méthyle.

Il cristallise dans l'eau, ou même dans l'alcool très dilué et additionné d'un peu d'acide sulfureux, en longues aiguilles soyeuses, jaune clair, qui se ramollissent vers 83° et fondent sans décomposition à 126° (non corr.).

Lorsqu'on ajoute une solution titrée de brome à une solution aqueuse du chlorhydrate, il se fait un précipité cristallin, jaune, ayant pour formule :

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.Br^{4}.$$

Ce produit d'addition se décompose par des lavages à l'ammoniaque.

Si on opère en tubes scellés, avec un mélange de brome en excès, d'eau et de diquinolyle, on obtient des aiguilles jaune clair, ayant pour composition :

$$C^{36}H^{10}Br^{2}Az^{2}.$$

Ce corps ne fond pas encore à 280°.

Chauffé pendant 4 heures, à 170-180°, avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique fumant et 3 parties d'anhydride sulfurique, le diquinolyle engendre un acide sulfoconjugué

$$C^{36}H^{12}Az^{2}(S^{2}O^{6})^{2},$$

qu'on isole du produit de la réaction en passant par le sel de baryum.

Le *sel de baryum*,

$$C^{36}H^{10}Br^{2}Az^{2}.S^{2}O^{6} + 3H^{2}O^{2}$$

cristallise en fines aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool.

L'acide lui-même est en lamelles blanches, brillantes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'acide chlorhydrique dilué et bouillant. Il ne fond pas encore à 300° (O. W. Fischer).

Dérivés chlorés, bromés, iodés et nitrés de la quinoléine.

CHLOROQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{6}ClAz.$
Atom. . . $C^{9}H^{6}ClAz.$

1°

O-chloroquinoléiné.

(Az : Cl = 1 : 2).

Syn. : *α-chloroquinoléine.*

Lorsqu'on chauffe à 130-140° le carbostyrile avec du perchlorure de phosphore additionné d'oxychlorure, il y a dissolution, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Une affusion d'eau sépare une matière brune, qui abandonne à la distillation dans la vapeur d'eau, une huile d'où se séparent peu à peu des cristaux de chloroquinoléine (Friedlander et Ostermayer).

La chloroquinoléine, ainsi préparée, fond à 37-38°, bout sans altération à 266-267°, et distille aisément avec la vapeur d'eau. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; l'alcool faible l'abandonne sous formes de longues aiguilles. Elle possède l'odeur caractéristique de la dichloroquinoléine.

Chauffée avec de l'acide acétique et de l'acide iodhydrique concentré, elle se transforme en quinoléine; le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique la convertit en tétrahydroquinoléine, bouillant à 242°. Enfin, elle régénère aisément le carbostyrile lorsqu'on la chauffe avec de l'eau à 120°.

Si l'on admet que le carbostyrile est un dérivé *ortho* (Az : OH = 1 : 2), la chloroquinoléine sera représentée, dans la théorie atomique, par le schéma suivant :

CH 4' — C — CH 4
CH 3' — 3 CH
CH 2' — 2 CCl
CH 1' — C — 1 Az

Quoi qu'il en soit, c'est une base faible, dont les sels sont décomposables par l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{6}ClAz.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

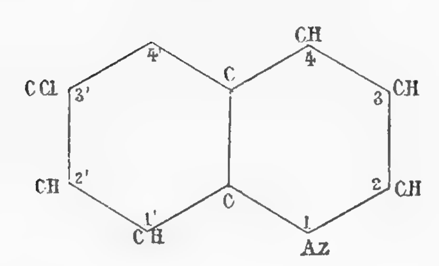
se dépose d'une dissolution très acide en belles aiguilles.

Le même dérivé chloré paraît prendre naissance lorsqu'on attaque à chaud 1 partie de kynurine avec 2 parties de perchlorure de phosphore et 6 parties d'oxychlorure (Kretschy).

2°

P-chloroquinoléine.

(Az : Cl = 1 : 3′).



Elle a été préparée par La Coste en chauffant la p-chloraniline avec un mélange de glycérine, d'acide sulfurique et de nitrobenzine.

Liquide d'une odeur un peu aromatique, bouillant à 259°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{6}ClAz.HCl,$$

cristallise en aiguilles fines, solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*, également cristallisé, a pour formule

$$C^{18}H^{6}ClAz.HCl.PtCl^{2}.$$

L'*iodométhylate*,

$$C^{18}H^{6}ClAz.C^{2}H^{3}I,$$

se forme à 100°, avec l'iodure de méthyle. Il est cristallisé, jaune clair, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

3°

M-chloroquinoléine.

Se prépare comme la précédente, en chauffant un mélange de m-chloraniline, de nitrobenzine, de glycérine et d'acide sulfurique :

$$C^{12}H^{6}ClAz + C^{6}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3} + O^{2} = 4H^{2}O^{2} + C^{18}H^{6}ClAz.$$

Liquide incolore, huileux, réfrigérant, bouillant à 264-266°, à peine soluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus, l'alcool, l'éther (La Coste, Bodewig).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^6ClAz.HCl,$$

cristallise en belles tablettes, incolores, déliquescentes.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^6ClAz.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est en aiguilles orangées, soyeuses, perdant leur eau de cristallisation à 105-110°.

Le *chromate*,

$$C^{18}H^6ClAz.Cr^2HO^7,$$

cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 153°.

L'*iodométhylate*,

$$C^{18}H^6ClAz.C^2H^3I,$$

se présente sous la forme de longues aiguilles jaune-clair, qui fondent à 231-232°, en se décomposant.

Les *nitro-m-chloroquinoléines*,

$$C^{18}H^5Cl(AzO^4)Az,$$

résultent de l'action du mélange nitrosulfurique sur la quinoléine (1 partie de base, 1,5 d'acide nitrique fumant, 3 parties d'acide sulfurique).

Le *dérivé* α fond à 185-186°. Il est difficilement soluble dans l'alcool chaud.

Le *dérivé* β fond à 120-123°; il est très soluble dans l'alcool bouillant.

Ces deux corps nitrés sont facilement transformés en dérivés amidés, pour former des amido-quinoléines, dont les sels cristallisent difficilement (L. et B.).

En reprenant l'étude de la m-chloroquinoléine qui précède, La Coste a reconnu qu'elle est un mélange de deux isomères : il les a séparées et a décrit leurs principales propriétés et leurs réactions[1].

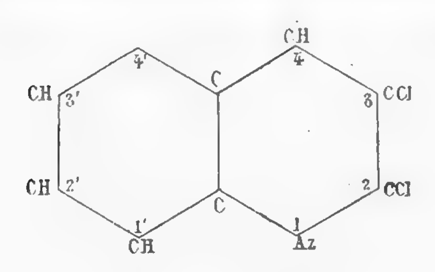
1. *Deutsch. ch. Gesells*, XVIII, p. 2040.

DICHLOROQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^5Cl^2Az$.
Atom. . . $C^9H^5Cl^2Az$.

1°

Dichloroquinoléine dérivée de l'hydrocarbostyrile.



(Az : Cl : Cl = 1 : 2 : 3)

L'hydrocarbostyrile, préparé suivant le procédé de Buchanan et Glaser, est chauffé, vers 140°, avec 7 fois son poids de perchlorure de phosphore et quelques gouttes d'oxychlorure. Lorsque l'effervescence est calmée, on verse la masse semi-fluide dans l'eau, et on distille dans un courant de vapeur d'eau; il passe dans le récipient une huile qui se concrète et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

La réaction présente trois phases : formation d'un chlorure d'imide, élimination de H^2 et substitution d'un équivalent d'hydrogène par un équivalent de chlore (Baeyer).

La dichloroquinoléine, ainsi formée, fond à 104-105°; elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, peu soluble dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; son odeur rappelle celle de la quinoléine.

C'est une base faible, qui ne se combine pas avec le chlorure de platine.

L'*iodhydrate* est peu soluble (B.).

Lorsqu'on réduit la dichloroquinoléine, en solution alcoolique, par l'amalgame de sodium, on la transforme en corps amorphe, incolore, qui donne par oxydation une base huileuse, ayant l'odeur de la quinoléine; mais la plus grande partie du produit se résinifie. Pour opérer la réduction, il est préférable de chauffer la base chlorée avec 25 fois son poids d'acide acétique, saturé d'acide iodhydrique; on enlève l'iode libre par l'acide sulfureux, on sursature par la soude et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe une huile jaunâtre, qu'on fait bouillir avec un mélange chromique et qu'on distille de nouveau dans la vapeur d'eau. La quinoléine produite est enlevée au liquide

distillé par l'éther, puis transformée en chloroplatinate. Ce sel, qui a pour formule

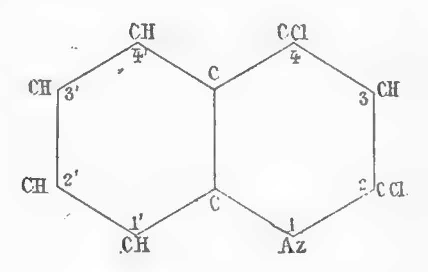
$$C^{18}H^7Az.HCl.PtCl^2 + Aq,$$

perd son eau de cristallisation à 110° (B.).

2°

α-γ-dichloroquinoléine.

Le *γ-chlorocarbostyrile*, traité par le perchlorure de phosphore, fournit une dichloroquinoléine,



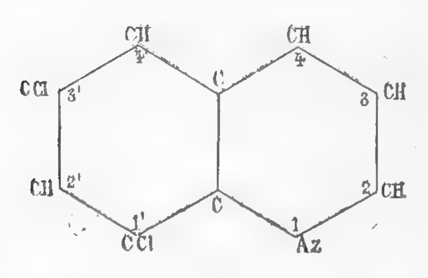
qui fond à 67°, et qui cristallise dans l'alcool (Baeyer et Blœm).

La réaction s'effectue vers 140°; on introduit la masse dans l'eau glacée, on neutralise et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Elle est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

3°

M-dichloroquinoléine.



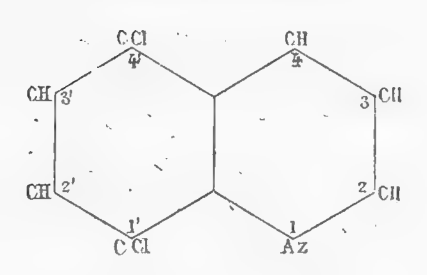
(Az : Cl : Cl = 1 : 1′ : 3′)

Obtenue par La Coste en traitant la m-dichloraniline par la glycérine, l'acide sulfurique et la nitrobenzine.

Elle fond à 103-104°. Elle est en longues aiguilles, moins solubles dans l'alcool que le dérivé suivant.

4°

Para-dichloroquinoléine.



(Az : Cl : Cl = 1 : 1′ : 4′)

Elle se prépare comme la précédente, au moyen de la p-dichloraniline (La Coste).

Elle cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 93°, sublimables sans décomposition; sa solution éthérée l'abandonne en tables incolores.

TRICHLOROQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^4Cl^3Az$.
Atom. . . $C^9H^4Cl^3Az$.

Lorsqu'on attaque le dichlorocarbostyrile par le perchlorure de phosphore, on obtient un dérivé trichloré, qui fond à 160°,5 et qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles.

Il possède des propriétés basiques faibles, car sa solution chlorhydrique est décomposée par l'eau (Friedlœnder et Weinberg).

Lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 200°, l'acide sulfoné de l'éther méthylique du carbostyrile avec le perchlorure de phosphore, on observe la formation d'une trichloroquinoléine fusible vers 140°, douée de propriétés basiques faibles, distillable avec la vapeur d'eau (Feer et Kœnigs).

L'*acide malonanilidique*,

$$C^{18}H^9AzO^6,$$

traité par le perchlorure de phosphore, fournit une trichloroquinoléine

CH (4') — C Cl (4)
CH (3') — C Cl (3)
CH (2') — C Cl (2)
CH (1') — Az (1)

qui cristallise dans l'alcool en longs prismes incolores, fusibles à 107°,5 (Rügheimer), assez solubles dans l'alcool, la benzine et la ligroïne. L'acide iodhydrique fumant, à 240°, la transforme en quinoléine.

Pour la préparer, on chauffe au bain-marie, dans un appareil à reflux, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, un mélange formé de 1 partie d'acide aniline-malonique pulvérisé, 10 parties de benzine anhydre et 4 parties de perchlorure, qu'on ajoute peu à peu. On chasse l'excès de benzine au bain-marie, on reprend le résidu par un soluté de carbonate de sodium et on distille dans un courant de vapeur : la triquinoléine se dépose en longues aiguilles dans le récipient (R.).

En traitant de la même manière l'acide p-toluido-malonique, Rügheimer et R. Hoffmann ont obtenu une *méthyltrichloroquinoléine*,

$$C^2H^2(C^{18}H^4Cl^3Az),$$

corps qui cristallise en aiguilles, fusibles à 134°.

BROMOQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^6BrAz$.
Atom. . . C^9H^6BrAz.

Le brome réagit sur le chlorhydrate de quinoléine, vers 180°, pour former un mélange de chlorhydrate, de quinoléine-mono, di et tribromées; le dérivé monobromé, qui est probablement un dérivé *ortho*, a été décrit sous le nom d'*α-bromoquinoléine*.

1° *α-Bromoquinoléine*.

On chauffe à 180°, en tubes scellés, des quantités équimoléculaires de brome et de chlorhydrate de quinoléine en solution concentrée; on reprend le contenu des tubes par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout à chaud la quinoléine, ainsi que les dérivés mono et dibromés, la plus grande partie du dérivé tribromé restant indissoute; on filtre sur un papier mouillé et on étend d'eau :

la quinoléine tribromée et une portion du produit dibromé se précipitent; on reprend par l'éther, qui enlève la quinoléine dibromée.

La liqueur aqueuse est additionnée de soude, réactif qui précipite un mélange de quinoléine et de quinoléine monobromée. Pour séparer ces deux bases, on traite le mélange par une solution chaude d'acide tartrique, qui se combine à la quinoléine pour former un sel peu soluble dans l'eau froide. En filtrant à travers un papier mouillé, le dérivé monobromé passe sous forme d'une huile colorée, qu'on traite par l'acide chlorhydrique et qu'on achève de purifier au moyen du noir animal.

La quinoléine monobromée est une huile jaunâtre, bouillant vers 270°; son odeur rappelle celle de la quinoléine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^6BrAz.HCl,$$

est en beaux cristaux clinorhombiques, très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^6BrAz.HCl.PtCl^2,$$

est un précipité jaune, qui cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles jaune-orange.

L'*iodométhylate*,

$$C^{18}H^6BrAz.C^2H^3I,$$

qui se prépare directement avec la base et l'iodure de méthyle, cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans 20 parties d'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool.

Traité par l'oxyde d'argent nouvellement préparé ou même par la soude, il se transforme en *oxyde de méthylbromoquinoléine*, corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes et incolores, fusibles à 146-147°, fort peu solubles dans l'alcool froid, l'éther et l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant, Le même composé se forme lorsqu'on traite par l'eau le composé *oxéthylé*, qui prend naissance dans la réaction de l'iodométhylate de bromoquinoléine sur l'éthylate de sodium. Sous l'influence de l'acide iodhydrique, le composé oxéthylé se transforme en iodométhylate; attaqué par l'acide chlorhydrique, il fournit le même chlorhydrate que celui qu'on obtient en traitant l'hydrate de méthylbromoquinoléine par l'acide chlorhydrique concentré; additionné de chlorure platinique, ce dernier sel fournit un chloroplatinate jaune clair, pulvérulent, ayant pour formule

$$C^{20}H^9BrAz.PtCl^3.$$

2° γ-*Bromoquinoléine.*

(Az : Br = 1 : 3′).

Elle a été préparée synthétiquement par La Coste en faisant réagir sur la p-bromaniline un mélange de glycérine, d'acide sulfurique et de nitrobenzine; on étend d'eau et on distille dans la vapeur d'eau pour enlever l'excès de nitrobenzine. Il se condense parfois, dans le réfrigérant, un corps cristallin, qui est de la quinoléine dibromée, dont la formation est due à la présence d'un peu d'aniline dibromée dans le dérivé monobromé. Lorsque toute la nitrobenzine a été enlevée, on sursature par un alcali et on distille dans un fort courant de vapeur d'eau pour entraîner la quinoléine monobromée mise en liberté. Ce corps, bien déshydraté, bout à 276-278°.

Le *chlorhydrate* cristallise en petits cristaux.

Le *chloroplatinate,* qui est cristallin, a pour formule

$$C^{18}H^{6}BrAz.HCl.PtCl^{2},$$

La quinoléine monobromée de synthèse est un corps très stable, qui n'est pas attaqué au bain-marie par une solution alcoolique d'alcoolate de sodium; à 160-170°, il y a régénération de quinoléine, et formation de produits résineux, réduisant les sels d'argent, probablement des produits de condensation de la quinoléine avec l'aldéhyde :

$$C^{18}H^{6}BrAz + C^{4}H^{5}NaO^{2} = NaBr + C^{4}H^{4}O^{2} + C^{18}H^{7}Az.$$

DIBROMOQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{5}Br^{2}Az.$
Atom. . . $C^{9}H^{5}Br^{2}Az.$

1°. α-*dibromoquinoléine.*

Elle résulte de l'action directe du brome sur la quinoléine ; elle prend encore naissance synthétiquement dans la réaction ci-dessus.

Elle cristallise en aiguilles fines, fusibles à 124-126°, soluble dans l'éther et dans les acides étendus.

Sa solution chlorhydrique, traitée par le chlorure platinique, laisse précipiter un chloroplatinate

$$C^{18}H^{5}Br^{4}Az.HCl.PtCl^{2},$$

précipité jaune clair, insoluble dans l'éther, que l'eau chaude dédouble en ses générateurs.

L'*iodométhylate*,

$$C^{18}H^5Br^2Az.C^2H^3I,$$

se prépare en chauffant à 100° l'iodure de méthyle avec le dibromoquinoléine.

Il cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, qui se volatilisent sans entrer en fusion. Il est insoluble dans l'éther, à peine soluble dans l'alcool et dans l'eau. La soude en sépare un anhydride,

$$[C^{18}H^5Br^2Az.C^2H^3]^2O^2,$$

qui cristallise en aiguilles dans l'alcool bouillant.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^5Br^2Az(C^2H^3)Cl.PtCl^2,$$

est un corps jaune, pulvérulent.

2°. *M-dibromoquinoléine.*

La m-dibromaniline donne avec la glycérine, l'acide sulfurique de la nitrobenzine, une quinoléine dibromée, qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 100-101°, volatiles sans décomposition.

Le *chloroplatinate* est peu soluble dans l'alcool.

L'*iodométhylate*, qui prend naissance à 100°, est à peine soluble dans l'alcool froid. Il fournit des dérivés semblables à ceux du dérivé monobromé.

TRIBROMOQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^4Br^3Az.$
Atom. . . $C^9H^4Br^3Az.$

Elle prend naissance dans l'attaque directe de la quinoléine par le brome; le produit de la réaction, traité par l'alcool, abandonne bientôt le dérivé tribromé, sous forme d'aiguilles soyeuses, fusibles à 173-174°, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant. C'est un corps très stable, qui n'est attaqué ni par la potasse ou l'oxyde d'argent, ni par l'acide sulfurique, même bouillant (Liubawin).

TÉTRABROMOQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{5}Br^{4}Az$.
Atom. . . $C^{9}H^{5}Br^{4}Az$.

A une solution sulfocarbonique de quinoléine, on ajoute du brome également dissous dans le sulfure de carbone ; en évaporant rapidement le dissolvant, il reste une masse visqueuse, qu'on épuise par de l'eau ; on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

La tétrabromoquinoléine cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 119°, sublimables sans décomposition. Elle est insoluble dans l'eau et dans les acides dilués, même à l'ébullition ; les acides sulfurique et nitrique concentrés la dissolvent, mais une addition d'eau détermine sa précipitation.

Elle n'est pas attaquée par la potasse concentrée, même à chaud.

Soumise à l'ébullition avec de l'acide nitrique fumant, elle engendre un dérivé insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui se sublime sans fondre à 264-266°, sous forme de cristaux d'un jaune clair, détonant à une température plus élevée.

Traitée par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique, elle se transforme en tétrahydroquinoléine dibromée (Claus et Istel).

HEXABROMOQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}HBr^{6}Az$.
Atom. . . $C^{9}HBr^{6}Az$.

Obtenue par Weidel en chauffant l'acide quinoléique avec de l'eau et du brome, d'abord à 100°, puis à 180°.

Aiguilles fusibles à 89°, que l'amalgame de sodium transforme en quinoléine.

IODOQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{6}IAz$.
Atom. . . $C^{9}H^{6}IAz$.

On chauffe à 240°,6 parties de quinoléine avec 3 parties d'iode et 2 parties d'acide iodique, en présence d'une solution concentrée d'iodure de potassium (La Coste).

L'iodoquinoléine fond à 62-63°; elle est très soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool et dans le pétrole léger. Tous ces dissolvants l'abandonnent à l'état cristallisé.

Elle donne avec les acides des sels bien cristallisés.

Elle s'unit directement à l'iodure de méthyle pour former un composé qui a pour formule

$$C^{18}H^{6}IAz.C^{2}H^{3}I.$$

Cet iodométhylate, traité par le chlorure d'argent récemment précipité, donne un composé chloré,

$$C^{18}H^{6}IAz.C^{2}H^{3}Cl,$$

qui se présente sous deux modifications : l'une stable, l'autre instable, celle-ci cristallisant dans le système triclinique, celle-là dans le système orthorhombique.

L'*iodo-o-méthylquinoléine*,

$$C^{2}H^{2}(C^{18}H^{6}IAz),$$

cristallise en petites aiguilles jaunes, fondant à 73-74°.

Le *chloroplatinate*,

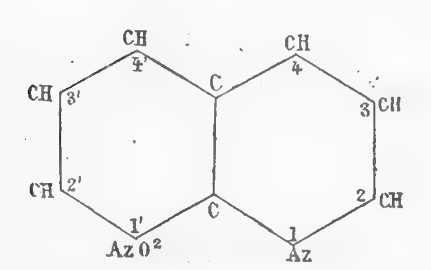
$$C^{2}H^{2}(C^{18}H^{6}IAz).HCl.PtCl^{2},$$

est un précipité blanc-jaunâtre, qui cristallise dans l'eau bouillante en grands feuillets d'un jaune-rougeâtre.

NITROQUINOLÉINES.

1° *O-nitroquinoléine.*

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{6}(AzO^{4})Az.$
Atom. . . $C^{9}H^{6}(AzO^{2})Az.$ }



La quinoléine n'est pas attaquée par l'acide nitrique ordinaire même bouil-

lant. Avec l'acide fumant, par une ébullition prolongée, il se produit un corps cristallin, précipitable par l'eau (Weidel).

Königs chauffe au bain-marie la quinoléine avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, jusqu'à ce que l'odeur quinoléique ait disparu, après saturation par la soude. On étend d'eau, on ajoute de la soude en excès et on dissout le précipité dans la benzine ; on décolore par le noir et on ajoute de l'éther de pétrole : il se sépare des gouttelettes huileuses, qui se concrètent bientôt en cristaux, qu'on purifie dans l'alcool bouillant.

La nitroquinoléine, ainsi préparée, cristallise en longues aiguilles, fusibles à 89°, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *chloroplatinate* est un précipité jaune, qui cristallise en aiguilles dans l'alcool étendu.

2°. *P-nitroquinoléine.*

On la prépare synthétiquement en chauffant un mélange de p-nitraniline, de glycérine et d'acide sulfurique (La Coste).

Elle cristallise en aiguilles incolores, soyeuses, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids, très solubles à chaud, elle fond à 150°.

Le *chlorhydrate* est un sel très soluble.

Le *chloroplatinate* est anhydre, cristallin.

L'*iodométhylate*,

$$C^{18}H^6(AzO^4)Az.C^2H^2I,$$

cristallise en aiguilles d'un jaune-rougeâtre, très solubles dans l'eau chaude, fort peu dans l'alcool (La Coste).

L'o-nitraniline, traitée comme son isomère, fournit le même corps que celui qu'on obtient en faisant réagir directement l'acide nitro-sulfurique sur la quinoléine.

La m-nitraniline donne naissance, non pas à une m-nitroquinoléine, mais à la *m-phénanthroline* de Skraup, $C^{24}H^8Az^2$, ainsi qu'à une petite quantité d'*oxyphénanthroline*, $C^{24}H^8Az^2O^2$, dernier corps qui fond à 165° et qui se dissout dans une lessive de soude étendue ; le soluté, précipité par l'acide carbonique, fournit un corps qui cristallise à chaud dans l'alcool ou dans la benzine en belles aiguilles brillantes et incolores.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^8Az^2O^2.2HCl.Pt^2Cl^4 + H^2O^2,$$

est un précipité jaune, cristallin (La Coste).

3°. *M-dinitroquinoléine.*

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^5(AzO^4)^2Az$.
Atom. . . $C^9H^5(AzO^2)Az$.

(Az : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 1′ : 3′).

La dinitraniline, obtenue en chauffant la dinitrobenzine bromée avec de l'ammoniaque alcoolique, entre facilement en réaction lorsqu'on la traite par un mélange de nitrobenzine, de glycérine et d'acide sulfurique ; on enlève l'excès de nitrobenzine par un courant de vapeur d'eau et on précipite par une grande quantité d'eau. Le précipité brun est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, en présence du noir animal.

La m-dinitroquinoléine cristallise dans l'alcool en longues aiguilles brunes, brillantes, fusibles à 149-150° (La Coste).

AMIDOQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^8Az^2 = C^{18}H^6(AzH^2)Az$.
Atom. . . $C^9H^8Az^2 = C^9H^6(AzH^2)Az$.

La première amidoquinoléine a été préparée par Königs en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique la quinoléine nitrée, dérivée de la quinoléine retirée de la cinchonine.

Le même corps a été obtenu par Fischer et Bedall, en chauffant au bain d'huile, vers 180°, l'oxyquinoléine avec un excès de chlorure de cuivre ammoniacal. Il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque ; la masse fondue est reprise par de l'acide chlorhydrique, la liqueur est sursaturée par une lessive de soude et soumise à la distillation. Il passe une huile incolore, qui cristallise bientôt en minces paillettes, d'un bel aspect, fusibles à 66-67°.

Elle se dissout aisément dans les acides étendus pour former des sels jaunes. La dissolution sulfurique, additionnée d'un peu de bichromate de potassium, prend une couleur rouge sang, caractéristique.

D'après son mode de formation, elle correspond à l'o-nitroquinoléine (Az : AzH^2 = 1 : 1′).

La *m-amidoquinoléine* s'obtient en chauffant 1 partie de m-oxyquinoléine avec 3 parties de chlorure de zinc ammoniacal (R.).

Elle cristallise en paillettes jaunes, fusibles à 109-110°, se sublimant au delà presque sans décomposition.

Elle est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois, moins soluble dans la benzine et à peine dans la ligroïne. Chauffée avec du chloroforme et de la potasse caustique, elle donne la réaction de la carbylamine.

Le *picrate* est en longues aiguilles rouges, insolubles dans l'éther.

Les *dérivés diazoïques* engendrent avec les phénols et les amines tertiaires de belles matières colorantes. Avec le β-naphtol sodé, la matière colorante est rouge ; avec la diméthylaniline, elle est d'un jaune brunâtre, etc.

La *p-amidoquinoléine* prend naissance lorsqu'on soumet la p-nitroquinoléine à l'action des agents réducteurs.

Elle cristallise avec deux molécules d'eau ; elle est peu solubles dans l'eau et dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'état anhydre, elle fond à 114°, puis se sublime sans altération (La Coste).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{6}(AzH^{2})Az.2HCl,$$

est en prismes allongés, très solubles dans l'eau ; le soluté aqueux est coloré en jaune.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{6}(AzH^{2})Az.2HCl.Pt^{2}Cl^{4} + 2H^{2}O^{2},$$

est un précipité jaune cristallin.

En faisant réagir l'acide picrique sur le chlorhydrate, on obtient un dérivé

$$C^{18}H^{6}(AzH^{2})Az.2C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

qui cristallise en aiguilles soyeuses (La Coste).

Diméthyl-amido-quinoléine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^{6}[Az.(C^{2}H^{3})^{2}]Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{9}H^{6}Az.Az(CH^{3})^{2}. \end{cases}$$

Obtenue en prenant pour point de départ la diméthyl-amido-paraphénylène-diamine (La Coste).

Cette base, qui fond à 55° et qui bout vers 355°, est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *dérivé picrique*,

$$C^{18}H^{6}Az.Az(C^{2}H^{3})^{2}.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

cristallise en aiguilles rougeâtres, peu solubles, fondant à 215°, en se décomposant. Il détone lorsqu'on le chauffe brusquement.

L'*iodométhylate*,

$$C^{18}H^{6}Az.Az(C^{2}H^{2})^{2}.C^{2}H^{3}I,$$

est en aiguilles rouges. Avec le chlorure d'argent, il fournit un chlorure dont le sel platinique constitue un précipité jaune cristallin.

DÉRIVÉS BROMONITRÉS.

P-bromonitroquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^5Br(AzO^4)Az$.
Atom. . . $AzC^9H^5 \langle {Br \atop AzO^2}$.

Lorsqu'on ajoute lentement de la p-bromoquinoléine dans un mélange formé de 2 parties d'acide sulfurique concentré et de 1 partie d'acide azotique fumant, en refroidissant, et qu'on verse le tout dans un grand excès d'eau glacée, il se précipite un dérivé nitrobromé, soit en flocons jaunes, soit à l'état cristallin. On neutralise par la soude pour achever la précipitation, on sèche le produit et on le purifie par cristallisation dans l'alcool, en présence du noir animal.

La nitrobromoquinoléine est en longues aiguilles, légèrement jaunâtres, brillantes, fondant à 133°, se sublimant sans décomposition à une douce température. Elle est très soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant, fort peu dans l'alcool froid et dans l'eau chaude. Elle se dissout aisément dans les acides étendus, mais sans former avec eux de véritables sels.

Toutefois, la solution chlorhydrique, additionnée de chlorure platinique, laisse déposer un *chloroplatinate* en beaux cristaux orangés, décomposables par l'eau bouillante.

Le composé nitré, qu'on obtient avec l'acide nitrique et la bromoquinoléine préparée en traitant la base par le brome, est identique avec le dérivé ci-dessus (La Coste).

Amidobromoquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^5Br(AzH^2)Az + H^2O^2$.
Atom. . . $C^9H^5Br(AzH^2)Az + H^2O$.

Elle a été obtenue par La Coste en réduisant la p-bromonitroquinoléine.

Elle cristallise en aiguilles ou en prismes, qui paraissent appartenir au système clinorhombique ; elle fond à 164° et se décompose au-dessus de cette température.

C'est une base faible, qui forme avec les acides des sels colorés en rouge intense.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^5Az.Br(AzH^2).HCl,$$

est en beaux prismes rouges, transparents.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^7BrAz^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau bouillante, qui les décompose avec dépôt de platine réduit.

L'*azotate*,

$$C^{18}H^5AzBr(AzH^2).AzO^6H,$$

constitue des aiguilles brillantes, que la chaleur décompose sans passer par la fusion.

L'*acétamidobromoquinoléine*,

$$C^4H^2O^2(C^{18}H^4BrAz^2),$$

en atomes,

$$C^9H^5BrAz.Az\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown C^2H^3O \end{matrix},$$

se prépare en chauffant à 140-150°, en tubes scellés, la base avec l'anhydride acétique.

Elle cristallise en fines paillettes incolores, brillantes, fusibles à 104-105°. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique étendu, elle se convertit en chlorhydrate d'amidobromoquinoléine.

ACIDES BROMOQUINOLÉINE-SULFONÉS.

On fait tomber goutte à goutte la bromoquinoléine dans 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant et chaud, en ayant soin d'agiter constamment, on chauffe ensuite pendant quelque temps entre 130-140°. En versant le mélange refroidi dans un excès d'eau, il se dépose un produit lourd, cristallin, pulvérulent, constituant un mélange de deux acides sulfonés isomères, qu'on peut aisément séparer, grâce à l'inégale solubilité des sels potassiques.

A cet effet, on dissout le tout dans une dissolution chaude de carbonate de potassium. Par le refroidissement, il se dépose d'abord de petits prismes ; on évapore ensuite le soluté, on le laisse refroidir, on filtre pour séparer encore quelques cristaux et on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée : le sel β se dépose à son tour, lorsque la dissolution est très concentrée.

L'*acide α-bromoquinoléine-sulfoné*,

$$C^{18}H^{6}BrAz.S^{2}O^{6},$$

en atomes,

$$C^{9}H^{5}BrAz.SO^{3}H,$$

se prépare au moyen du sel potassique et de l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, brillantes, à peine solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de potassium*,

$$C^{18}H^{5}KBrAz.S^{2}O^{6},$$

est en petits prismes striés, formés d'aiguilles accolées, solubles dans 73 parties d'eau à 17° et dans 14,6 parties d'eau bouillante. Il décrépite à chaud, puis se dédouble en sulfate et en bromure de potassium.

Le *sel d'ammonium* cristallise en fines aiguilles allongées, alors que l'isomère correspondant n'est que confusément cristallin.

Le *sel de baryum*,

$$C^{18}H^{4}B^{2}BrAz.S^{2}O^{6},$$

est à peine soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de magnésium*,

$$C^{18}H^{5}MgBrAz.S^{2}O^{6}+5H^{2}O^{2},$$

cristallise en paillettes incolores, qui perdent leur eau de cristallisation à 120°.

Le *sel de zinc*,

$$C^{18}H^{5}ZnBrAz.S^{2}O^{6}+2H^{2}O^{2},$$

est en aiguilles minces, brillantes, incolores, perdant leur eau de cristallisation à 120°.

Le *sel de manganèse*,

$$C^{18}H^{5}MnBrAz+2H^{2}O^{2}.$$

cristallise en aiguilles d'un jaune verdâtre, peu solubles dans l'eau froide. Il devient anhydre à 120°.

Le *sel d'argent*,

$$C^{18}H^{5}AgBrAz.S^{2}O^{6},$$

est en aiguilles brillantes, qui se dissolvent dans une grande quantité d'eau bouillante.

Les sels d'ammonium et de potassium présentent en outre les réactions suivantes :

Le *chlorure de calcium* ne forme pas de précipité dans leurs dissolutions, mais il se dépose par concentration un *sel de calcium*, qui cristallise en fines aiguilles.

Le *sulfate ferreux* et le *perchlorure de fer* donnent des précipités jaune-brun, cristallins.

Le *sulfate de nickel* et le *nitrate de cobalt :* précipité verdâtre ou rougeâtre, d'apparence cristalline.

L'*acétate de plomb :* précipité floconneux, peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en petits mamelons cristallins.

Le *sublimé corrosif :* précipité légèrement verdâtre, pulvérulent, cristallin, à peine soluble dans l'eau bouillante, dont il se sépare par le refroidissement en croûtes cristallines.

L'*acide β-bromoquinoléine-sulfoné* se prépare, comme son isomère, au moyen du sel de potassium.

Il est en petites aiguilles cristallines, retenant une molécule d'eau, qui se dégage à 150-160°. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. Les sels cristallisent généralement mieux que ceux de son isomère et sont ordinairement beaucoup plus solubles.

Une solution neutralisée, traitée par les réactifs suivants, donne les réactions suivantes :

Chlorure de baryum : précipité cristallin, immédiat dans les liqueurs concentrées, se formant lentement dans des solutions étendues.

Chlorure de calcium : pas de précipité, le sel calcique étant remarquable par sa grande solubilité.

Chlorure de manganèse, perchlorure de fer, sulfate de magnésium, de zinc, de fer, de nickel, de cobalt et de cuivre, nitrate de cobalt et acétate de plomb : pas de précipité dans ces solutions de concentration moyenne, mais seulement des dépôts cristallins, au bout d'un temps plus ou moins long.

Chlorure mercurique et *nitrate d'argent :* précipités blancs, cristallins, solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de potassium, β-bromoquinoléine-sulfite de potassium*, est en tables incolores, transparentes, très solubles dans l'eau bouillante, ayant pour formule

$$C^{18}H^5KBrAz.S^2O^6 + Aq.$$

Le *sel de baryum*,

$$C^{18}H^5BaBrAz.S^2O^6 + H^2O^2,$$

est en petites aiguilles accolées les unes aux autres, peu solubles dans l'eau bouillante.

Le *sel de magnésium*,

$$C^{18}H^{5}MgBrAz.S^{2}O^{6} + 9Aq,$$

est en petites aiguilles incolores.

Le *sel de zinc*,

$$C^{18}H^{5}ZnBrAz.S^{2}O^{6} + 9Aq,$$

se présente sous forme de tables hexagonales, transparentes, parfois striées, très solubles dans l'eau.

Le *sel de manganèse*, qui cristallise avec trois molécules d'eau, est en tablettes incolores, très solubles dans l'eau bouillante.

Tous ces sels perdent leur eau de cristallisation à 170-175°.

Le *sel d'argent* est en aiguilles incolores, brillantes, anhydres, peu altérables à la lumière.

Les acides α et β donnent avec l'aniline des sels bien cristallisés (La Coste).

Oxyquinoléines.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{7}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{7}AzO$.

Théoriquement, la quinoléine peut donner naissance à sept oxyquinoléines : quatre de ces dérivés sont actuellement connus; mais leurs réactions sont bien différentes suivant que l'oxydation porte sur le groupe pyridique ou sur le groupe aromatique. Le carbostyrile appartient au premier groupe, les autres isomères appartiennent au second, et on leur a conservé le nom d'oxyquinoléines.

1°

CARBOSTYRILE.

CH CH
CH C CH
CH C C.OH
CH Az

Il a été découvert par Chiozza, en faisant réagir une solution aqueuse de sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitro-cinnamique.

Beilstein a fait voir qu'il est préférable d'opérer la réduction au moyen de l'acide chlorhydrique et du zinc, le corps qui prend d'abord naissance étant de l'acide amido-cinnamique :

$$C^{18}H^7(AzO^4)O^4 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{18}H^7(AzH^2)O^4.$$

Traité par les alcalis, cet acide donne un produit jaune, d'aspect résineux, fournissant à la distillation sèche un sublimé de carbostyrile :

$$C^{18}H^7(AzH^2)O^4 = H^2O^2 + C^{18}H^7AzO^2.$$

Baeyer a ensuite démontré que seul l'acide o-amido cinnamique est susceptible d'engendrer du carbostyrile par perte d'eau. Le meilleur moyen de déshydratation consiste à faire bouillir pendant quelques heures, au réfrigérant ascendant, avec de l'acide chlorhydrique étendu, le chlorhydrate d'acide o-amidocinnamique, le rendement étant alors sensiblement théorique (Tiemann et Oppermann). Le sel pur et sec ne s'altère pas dans l'eau, jusqu'à 100°; mais par une ébullition prolongée, il perd à la fois de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

Dans aucun cas, les acides m-et p-amidocinnamiques ne fournissent de corps analogues au carbostyrile (Baeyer).

L'étude des 3 acides amidocinnamiques ayant démontré que le sel barytique de l'acide *ortho* était très peu soluble, on prépare facilement cet acide, sans opérer la séparation si pénible des acides nitrés, en réduisant directement par l'hydrate ferreux le produit extrait des eaux mères et des lavages du dérivé paranitré ; on obtient ainsi du carbostyrile et les sels barytriques des acides o-et p-amido-cinnamiques, qu'on isole aisément par cristallisation (T. et O.).

On peut encore préparer le carbostyrile sans isoler l'acide amido-cinnamique : on chauffe au bain-marie 30 à 40 grammes d'éther nitro-cinnamique avec un excès d'une dissolution alcoolique concentrée de sulfhydrate d'ammonium ; par le refroidissement, il se sépare une combinaison ammoniacale de carbostyrile ; on évapore à sec le soluté brun et on reprend le résidu par une lessive bouillante et très étendue de soude caustique : sous l'influence d'un courant d'acide carbonique, la solution alcaline abandonne le carbostyrile en aiguilles feutrées, incolores (Friedlander et Ostermaier).

D'après Erlenmeyer et Rosenhek, le carbostyrile prend naissance en quantité notable par l'action de l'acide hypochloreux sur la quinoléine. En opérant sur des liqueurs très étendues, il cristallise avec une molécule d'eau.

Suivant Einhorn et Lauch, la quinoléine est transformée en carbostyrile lorsqu'on la traite par une solution d'acide hypochloreux, préparée par l'action des excès d'acide borique sur le chlorure de chaux.

Traite-t-on une solution de borate de quinoléine par le chlorure de chaux, on obtient un *carbostyrile chloré*, $C^{18}H^6ClAzO^2$, fusible à 112°. Ce composé se dissout dans les alcalis; précipité par l'acide carbonique, il régénère le carbostyrile. Inversement, en dissolvant ce dernier dans les alcalis, traitant ensuite par l'hypochlorite de sodium, l'acide carbonique précipite le dérivé chloré.

Le carbostyrile est un corps très stable, qui cristallise en aiguilles sublimables, fusibles à 198-199° (F. et O.). Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. Les acides étendus ne l'altèrent pas, même à la température de 200°.

Il se combine aux métaux alcalins pour former des combinaisons, dont les solutés sont décomposables par l'acide carbonique et précipitables par un excès d'alcali.

Le *dérivé barytique*,

$$C^{18}H^{6}BaAzO^{2}$$

est sous forme de lamelles brillantes, peu solubles.

Oxydé par le permanganate de potassium, en solution alcaline, le carbostyrile fournit un produit qui présente la composition et les caractères de l'isatine, $C^{16}H^{5}AzO^{4}$:

$$C^{18}H^{7}AzO^{2} + 4O^{2} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{16}H^{5}AzO^{4}.$$

Attaqué par le perchlorure de phosphore, il donne la chloroquinoléine, fusible à 37-38°, corps qui reproduit son générateur lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, à la température de 120° (F. et O.).

Ethylcarbostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^{4}H^{4}(C^{18}H^{7}AzO^{2})$.
Atom. . . $C^{9}H^{6}AzO.C^{2}H^{5}$.

Syn : *Ethoxyquinoléine.*

On obtient ce dérivé :

1° Lorsqu'on attaque la chloroquinoléine précédente par l'éthylate de sodium.

2° Lorsqu'on chauffe à 80°, avec du chlorure de zinc, l'éther amido-cinnamique et qu'on distille avec un alcali (F. et Weinberg).

3° En faisant bouillir dans l'alcool le carbostyrile potassique avec de l'iodure d'éthyle.

Dans ce dernier cas, il passe à la distillation avec la vapeur d'eau, tandis que le liquide huileux qui l'accompagne, ne bouillant qu'à une température beaucoup plus haute, reste dans la cornue.

L'éthylcarbostyrile est un liquide huileux, qui cristallise à basse température; son odeur rappelle celle de la quinoléine. Il bout au voisinage de 250°. Il est saponifiable à chaud par les acides.

A l'opposé de son générateur, c'est une base énergique, soluble dans les acides étendus, donnant des sels cristallisés, ordinairement très solubles.

Le *chloroplatinate* est un sel soluble, cristallisable.

Le *ferrocyanure* est un précipité cristallin, peu soluble.

L'amalgame de sodium transforme l'éthylquinoléine, dissoute dans l'alcool, en *dihydréthylcarbostyrile*,

$$C^4H^4(C^{18}H^8AzO^2),$$

corps qui cristallise en lamelles argentées, fondant à 199°.

Il absorbe le brome en vapeur pour former des produits d'addition très instables et des produits de substitution.

Le *monobromo-éthylcarbostyrile*, qui ne se forme qu'en petite quantité dans la réaction précédente, est un corps légèrement basique, cristallisable en aiguilles incolores, fusibles à 93°, que l'acide chlorhydrique dédouble à 100°, avec formation de *γ-bromocarbostyrile*, corps fusible à 266-267°.

Méthylcarbostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^{18}H^7AzO^2)$. / Atom. . . $C^9H^6Az.OCH^3$.

Se forme lorsqu'on traite la chloroquinoléine fusible à 36-37° par le méthylate de sodium.

Huile incolore, bouillant à 246-247°, dont l'odeur rappelle celle de l'orange.

Traité par l'acide sulfurique fumant, le méthylcarbostyrile donne un *acide sulfoné*,

$$C^{20}H^9Az.S^2O^6,$$

dont le sel de baryum est peu soluble et dont le sel d'argent, $C^{20}H^8AgAz.S^2O^6$, est insoluble dans l'eau. Attaqué par le perchlorure de phosphore, vers 200°, il se transforme en une trichloroquinoléine, fusible vers 140° (Feer et Kœnigs).

Par l'action du nitre et de l'acide sulfurique, on change le méthylcarbostyrile en *dérivé nitré*,

$$C^2H^2[C^{18}H^6(AzO^4)AzO^2],$$

corps fusible à 181°, soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et les acides concentrés, à peine soluble dans l'alcool.

Le *dérivé amidé*,

$$C^{20}H^8(AzH^2)AzO^2,$$

fusible à 103°, se prépare au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. A 120°, l'acide chlorhydrique en sépare du méthyle et on tombe sur l'amidocarbostyrile de Friedländer et Lazarus.

Oxydé par le permanganate de potassium, le méthylcarbostyrile fournit un acide complexe, $C^{32}H^{14}Az^2O^{20}$, qui fond à 140° en se décomposant. Chauffé à 120°, en tubes scellés, avec de l'acide chlorhydrique concentré, il dégage du chlorure de méthyle, avec production d'un acide oxyquinoléique, $C^{14}H^5AzO^{10}$, qui

perd de l'acide carbonique à 300°, en fournissant l'*acide oxynicotianique*, $C^{12}H^5AzO^6$, décrit par Kœnigs et Geigy, Welsh et Pechman (F. et K.)

Phénylcarbostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^9H^6Az.OC^6H^5$.

corps qui cristallise en lamelles brillantes, sublimables, fusibles à 68-69° (F. et W.).

β-chlorocarbostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^6ClAzO^2$.
Atom. . . C^9H^6ClAzO.

Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 120°, avec de l'acide chlorhydrique étendu, la dichloroquinoléine, fusible à 104°.

Corps fusible à 241-242°, que le perchlorure de phosphore transforme de nouveau en dichloroquinoléine. La potasse alcoolique le convertit en β-*éthylchlorocarbostyrile*,

$$C^4H^4(C^{18}H^6ClAzO^2),$$

liquide bouillant à 269°.

γ-chlorocarbostyrile.

Dérivé qui se sépare en flocons cristallins lorsqu'on fait bouillir l'acide amidopropiolique en solution dans l'acide chlorhydrique. Il se dépose dans

l'alcool bouillant en aiguilles soyeuses, fondant à 246°, sublimables sans décomposition. Il est insoluble dans l'ammoniaque, fort peu dans l'eau bouillante, soluble dans la soude, d'où il est précipité par l'acide carbonique.

Ce dérivé chloré se forme facilement par l'action de l'eau sur le chlorhydrate amidophénylpropiolique, sel qui cristallise dans l'acide chlorhydrique concentré en petits prismes courts.

Le γ-*bromocarbostyrile*, fusible à 266°, se prépare de la même manière.

L'*iodocarbostyrile*-γ fond à 276° et peut être également sublimé (Baeyer et Blœm).

Monochloroquinophénol.

Corps isomérique avec le précédent, qui se forme par l'action du perchlorure de phosphore sur l'α-oxyquinophénol.

Il cristallise en belles paillettes, brillantes, fusibles à 180°.

Dichlorocarbostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^5Cl^2AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^5Cl^2AzO$.

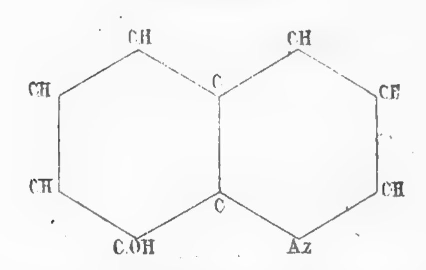
Ce produit de substitution a été préparé par Friedländer et Weinberg en faisant bouillir une dissolution acétique de carbostyrile avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium.

Il cristallise en fines aiguilles, incolores, fusibles à 249°.

C'est une base faible, qui ne forme pas de sels cristallisables, et que le perchlorure de phosphore convertit en trichloroquinoléine, fusible à 160°,5.

2°

C-OXYQUINOLÉINE.



Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^7AzO = C^9H^6Az(OH) = OH.C^6H^3.C^3H^3Az$.

Syn. : α-*quinophénol*.

Le quinophénol prend naissance :

1° Lorsqu'on soumet à la distillation sèche, l'acide α-oxycinchonique,

$$C^{20}H^7AzO^6 = C^2O^4 + C^{18}H^7AzO^2.$$

On recueille dans le récipient un liquide huileux, qu'on purifie par distillation, et qui finit par se prendre en une masse qu'on fait cristalliser dans l'alcool chaud (Weidel et Cobenzl).

2° Lorsqu'on fond l'acide quinoléique sulfoné avec 3 fois son poids de soude caustique. En reprenant par l'eau le produit de la fusion et en neutralisant par l'acide sulfurique, il se dépose bientôt de longues aiguilles, qui possèdent une odeur safranée, odeur qui se rapproche de celle des phénols, avec un corps absolument pur. Le rendement est excellent (Bedall et Fischer).

3° Lorsqu'on chauffe, pendant trois ou quatre heures, un mélange de 7 parties d'o-nitrophénol, 15 parties d'o-amidophénol, 25 parties de glycérine et 20 parties d'acide sulfurique. On ajoute 3 volumes d'eau, on chasse le nitrophénol en excès par la vapeur d'eau, on neutralise exactement par la soude et on distille de nouveau dans un courant de vapeur d'eau. Il passe alors un produit qui se concrète dans le récipient (Skraup).

L'o-oxyquinoléine est en cristaux doués d'une odeur phénolique et d'une saveur très amère. Elle fond à 70° (W. et C.), à 75° (S.) ; elle bout à 257-260° (W. et C.), sous la pression de 0,748, à 258° (S.) ; elle distille aisément avec la vapeur d'eau.

Elle est fort soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool et la benzine. Son soluté alcoolique, additionné de chlorure ferrique, prend en une coloration vert-noirâtre, que l'acide chlorhydre détruit, mais non l'acide acétique. Sa solution aqueuse précipite par divers sels métalliques. La potasse la dissout pour former un dérivé potassique, qui cristallise en aiguilles incolores.

Elle réduit à chaud une solution d'argent ammoniacale.

Avec le brome et l'acide nitrique concentré, elle donne des produits de substitution.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^7AzO^2.HCl + H^2O^2,$$

est en cristaux jaunes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^7AzO^2.HCl.PtCl^2 + 2H^2O^2,$$

est en fines aiguilles, soyeuses, jaune d'or, à peine solubles dans l'eau froide.

Le *sulfate*,

$$C^{18}H^7AzO^2.S^2H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

cristallise en prismes jaune clair, déliquescents, peu solubles dans l'alcool.

Le *picrate*,

$$C^{18}H^7AzO^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est en prismes d'un beau jaune, fusibles à 203-204°, fort peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles à chaud.

La *combinaison cuivrique*,

$$C^{18}H^6CuAzO^2,$$

se prépare en précipitant la base par l'acétate de cuivre. Elle se dépose de sa solution alcoolique en tables jaunes, hexagonales.

Méthyl-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^9H^6Az.OCH^3$.

Ce dérivé a été préparé par Bedall et Fischer en attaquant une solution potassique d'oxyquinoléine par l'iodure de méthyle. Skraup l'a obtenu synthétiquement en faisant réagir sur la glycérine un mélange d'o-nitroanisol, d'o-amidoanisol et d'acide sulfurique.

C'est un produit huileux, verdâtre, fortement basique, bouillant à 265-268°, distillant difficilement dans la vapeur d'eau.

Le *chlorhydrate* cristallise en gros prismes et se sublime en paillettes incolores.

Le *chloroplatinate* est en belles aiguilles jaunes, fort peu solubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool étendu bouillant.

Le *picrate* est sous forme de belles aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool (B. et F.).

Éthyl-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^9H^6Az.OC^2H^5$.

Se forme lorsqu'on chauffe la solution potassique d'oxyquinoléine avec du bromure d'éthyle.

Elle bout à 285-286°. L'acide azoteux lui communique une coloration jaune ntense.

Benzoyl-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{11}AzO^{4} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{18}H^{7}AzO^{2})$.
Atom. . . $C^{16}H^{11}AzO^{2} = C^{9}H^{6}AzO.C^{7}H^{5}O$.

On l'obtient en traitant 2 parties de chlorure de benzoyle par une partie d'o-oxyquinoléine.

Beaux cristaux blancs, durs, brillants, fusibles à 118-120°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther (B. et F.).

Dibromoxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{5}Br^{2}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{5}Br^{2}AzO = C^{9}H^{4}Br^{2}Az.OH$.

Ce dérivé dibromé a été préparé par Bedall et Fischer en ajoutant de l'eau bromée en excès dans une solution aqueuse d'oxyquinoléine. On purifie le produit par cristallisation dans la benzine.

Beaux cristaux aiguillés, incolores, soyeux, groupés en étoiles, fondant à 193-195°; très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone; insolubles dans l'eau, la ligroïne et les acides étendus.

La dibromoxyquinoléine se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique concentré, mais l'eau la précipite de ces dissolutions.

Dinitro-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{5}(AzO^{4})^{2}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{5}(AzO^{2})^{2}AzO$.

L'acide azotique attaque vivement l'oxyquinoléine pour former un dérivé dinitré, dont le sel sodique cristallise en aiguilles brillantes, d'un jaune d'or (B. et F.)

Oxéthyloxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{4}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{18}H^{7}AzO^{2})$.
Atom. . . $C^{2}H^{4}O.C^{9}H^{6}Az.OH$.

Pour préparer cette base quaternaire, on chauffe pendant 10 jours, en vase clos et à 100°, l'oxyquinoléine avec un grand excès de chlorhydrine éthylénique; après avoir enlevé l'excès d'éther par distillation dans le vide, on dissout le résidu dans l'alcool absolu et on ajoute de l'éther avec précaution, de manière

à former deux couches superposées. Du jour au lendemain, il se sépare des cristaux abondants renfermant du chlorhydrate d'oxéthyloxyquinoléine,

$$C^4H^2(H^2O^2)(HCl) + C^{18}H^7AzO^6 = C^4H^2(H^2O^2)(C^{18}H^7AzO^2).HCl.$$

Dissous dans l'eau et traité par le chlorure platinique, ce sel fournit un mélange de chloroplatinate de la nouvelle base et de chloroplatinate d'oxyquinoléine; on sépare le platine par l'hydrogène sulfuré, on évapore au bain-marie et on décompose le chlorhydrate par l'oxyde d'argent humide. On agite la liqueur avec l'éther, qui s'empare de l'oxyquinoléine, on sature par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, ce qui fournit cette fois le chloroplatinate d'oxéthyloxyquinoléine à l'état de pureté. Un traitement par l'hydrogène sulfuré fournit le *chlorhydrate* en cristaux jaunes, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Ce chlorhydrate, attaqué par l'oxyde d'argent, laisse une solution fortement alcaline, qui reproduit son générateur avec l'acide chlorhydrique.

Il donne avec le chlorure d'or un précipité d'un beau jaune, qui se décompose spontanément; avec le chlorure mercurique, un sel double cristallisant en lamelles jaunâtres (Wurtz).

3°

M-OXYQUINOLÉINE.

Syn. : *β-oxyquinoléine.*

Elle a été préparée synthétiquement par Skraup en faisant bouillir, pendant 5 à 6 heures, un mélange de 7 parties de m-nitrophénol, 15 parties de chlorhydrate de m-amidophénol, 25 parties de glycérine et 20 parties d'acide sulfurique. La réaction terminée, on verse le tout dans l'eau, on ajoute un peu de potasse qui sépare une matière résineuse noire, et on sature par l'alcali : la base se précipite. On la purifie par cristallisation de son oxalate.

D'après Weidel, l'acide β-oxycinchonique fournit à la distillation sèche de la métoxyquinoléine.

Lorsqu'on attaque la quinoléine par l'acide sulfurique de Nordhausen, il se forme un acide m-sulfonique, que la potasse fondante transforme en m-oxyquinoléine.

La m-oxyquinoléine cristallise en petits prismes fort peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans le chloroforme, les acides et les alcalis; elle fond à 235-236°, puis se sublime. Son soluté alcoolique donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge-brun, qui s'éclaircit par une addition de soude (S.).

Avec l'acide sulfurique fumant, elle engendre un acide sulfonique.

Suivant Riemerschmiedt, la m-oxyquinoléine ne distille pas avec la vapeur d'eau, elle est très soluble dans le carbonate sodique, très soluble à chaud

dans la soude ; l'éther l'enlève à cette dernière dissolution, propriété qui permet de l'obtenir tout à fait pure.

A l'état de pureté, elle n'a ni odeur ni saveur ; elle fond à 224-228°, en se décomposant. Elle se dissout à peine dans l'eau froide et dans la ligroïne, un peu mieux dans l'eau bouillante et dans l'éther, facilement dans la benzine et le chloroforme, encore mieux dans l'alcool et dans l'esprit de bois ; les alcalis étendus et les acides donnent des solutés colorés en jaune.

Le *chlorhydrate* est en aiguilles légèrement jaunâtres, solubles en toutes proportions dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^7AzO^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est en aiguilles ou en belles tables orangées, douées de beaucoup d'éclat.

Le *picrate* forme des aiguilles jaune clair, qui fondent en se décomposant vers 244°.

La *combinaison cuivrique*,

$$C^{18}H^6CuAzO^2.C^4H^4O^4,$$

s'obtient en ajoutant de l'acétate de cuivre à une dissolution de la base dans l'alcool et l'acide acétique. Elle cristallise en prismes courts, de couleur améthyste.

Benzoyl-m-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^4O^2(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^9H^6AzO.C^7H^5O$.

On l'obtient en faisant réagir sur la base le chlorure de benzoyle.

Elle cristallise en houppes soyeuses, fusibles à 88°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{18}H^7AzO^2).HCl.PtCl^2,$$

est sous forme d'un précipité jaune.

Méthyl-m-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^6H^9AzO.CH^3$.

Résulte de l'action de l'iodure de méthyle sur la solution potassique de la

métoxyquinoléine. C'est une huile limpide, distillable dans la vapeur d'eau, bouillant à 275° (O. Fischer).

Le *chloroplatinate* est en beaux cristaux.

L'*oxalate* est en aiguilles soyeuses, très solubles dans l'eau.

Acide m-oxyquinoléine-sulfoné.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7AzO^2.S^2O^6 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^9H^6AzO.SO^3H + H^2O$.

Il a été préparé par Riemerschmiedt en ajoutant avec précaution 1 partie de base dans 8 parties d'acide sulfurique fumant. Après 48 heures de repos, on étend avec 4 volumes d'eau environ.

Il cristallise en paillettes jaunâtres, brillantes, fusibles vers 270° ; il se charbonne au-dessus de cette température.

Il est très soluble dans l'eau bouillante. La solution aqueuse est colorée en noir verdâtre par le chlorure de fer.

Il forme des sels colorés en jaune. Ceux de potassium et de sodium sont très solubles ; celui de baryum l'est au contraire fort peu.

Nitro-métoxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^6(AzO^4)AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^6(AzO^2)AzO$.

Ce dérivé nitré, qui se prépare directement par l'action de l'acide nitrique sur la m-oxyquinoléine est sous forme de lamelles brillantes, solubles dans les acides et dans les alcalis ; il brunit vers 100° et fond en se décomposant vers 255°.

Bromo-métoxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^6BrAzO^2$.
Atom. . . C^9H^6AzBrO.

Résulte de l'action du brome sur une solution chlorhydrique de m-oxyquinoléine.

Le *bromhydrate* est en petits cristaux, fusibles à 272-273°, en se décomposant (Skraup).

4°

P-OXYQUINOLÉINE.

On la prépare comme le dérivé *méta*, au moyen du p-amidophénol; on la purifie en faisant cristalliser le chlorhydrate.

Elle paraît identique avec le β-*quinophénol* de Weidel, qu'on obtient par la distillation sèche de l'acide β-oxycinchonique et qu'on purifie comme l'α-quinophénol.

La p-oxyquinoléine est en fines aiguilles prismatiques, incolores, fusibles à 190° (S.), à 191-193° (W.); elle bout au-dessus de 300°; sa saveur est très amère. Elle est peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme. Elle ne distille pas avec la vapeur d'eau. Sa solution aqueuse n'est pas colorée par le chlorure ferrique, ni par le sulfate ferreux (W.).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^7AzO^2.HCl,$$

est en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^7AzO^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est sous forme d'aiguilles jaunes, très peu solubles.

Le *sulfate*,

$$C^{18}H^7AzO^2.S^2H^2O^8,$$

se prépare au moyen d'une solution alcoolique de la base, qu'on additionne d'acide sulfurique concentré.

Prismes jaunâtres, fusibles à 170°.

En versant le soluté alcoolique dans l'acide sulfurique, il se dépose de fines aiguilles ayant pour formule,

$$5(C^{18}H^7AzO^2).2S^2H^2O^8 + 11H^2O^2.$$

Enfin, en dissolvant la base dans l'acide sulfurique étendu et en faisant cristalliser, on obtient des prismes anhydres,

$$5(C^{18}H^7AzO^2).2S^2H^2O^8.$$

Le *picrate* est en aiguilles brillantes, jaune d'or, fusibles à 235-236°, à peine solubles dans l'alcool froid.

La *combinaison cuivrique* a pour formule,

$$C^{18}H^{6}CuAzO^{2}.C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Elle est en cristaux presque noirs, insolubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'alcool. Elle se prépare comme le dérivé *méta*.

Nitro-p-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{6}(AzO^{4})AzO^{2}$. / Atom. . . $C^{9}H^{6}(AzO^{2})AzO$.

Produit de l'action de l'acide nitrique fumant sur la p-oxyquinoléine.

Elle fond à 139-140°, décompose les carbonates, forme des combinaisons potassique et barytique bien cristallisées.

Le *nitrate* cristallise en prismes orangés.

Bromo-p-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{6}BrAzO^{2}$. / Atom. . . $C^{9}H^{6}BrAzO$.

Dérivé de substitution qui se produit directement lorsqu'on ajoute du brome à une dissolution alcoolique de p-oxyquinoléine.

Aiguilles jaunes, fusibles à 184-185°, solubles dans les acides et dans les alcalis.

Le *bromhydrate*,

$$C^{18}H^{6}BrAzO^{2}.HBr,$$

est en gros cristaux, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu.

Acétyl-p-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{18}H^{7}AzO^{2})$. / Atom. . . $C^{9}H^{6}AzO.C^{2}H^{3}O$.

On la prépare en faisant réagir l'anhydride acétique sur la p-oxyquinoléine.

Elle cristallise en prismes, fusibles à 36°, restant facilement en surfusion, bouillant à 298°, saponifiable par la soude à l'ébullition. Sa solution chlorhydrique donne un chloroplatinate avec le chlorure platinique.

Benzoyl-p-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^4O^2(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^9H^6AzO.C^7H^5O$.

Fines aiguilles incolores, qu'on prépare au moyen du chlorure de benzoyle.
Elle est à peine soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans l'acide acétique bouillant.

Méthyl-p-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^9H^6Az.OCH^3$.

Pour la préparer, on chauffe dans l'alcool méthylique, en présence de la potasse, un mélange d'oxyquinoléine et d'iodure de méthyle.
Elle cristallise en prismes blancs, déliquescents, peu solubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^2H^2(C^{18}H^7AzO^2).HCl.PtCl^2 + 2H^2O^2,$$

se prépare avec une solution chlorhydrique, à laquelle on ajoute du chlorure platinique. Il cristallise en aiguilles orangées.

5°

CYNURINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7AzO^2 + 3H^2O^2$.
Atom. . . $C^9H^7AzO + 3H^2O$.

Suivant Schmiedeberg et Schultzen, lorsqu'on chauffe au bain de sable, vers 265°, l'acide cynurénique, découvert dans l'urine du chien par Liebig, il se dégage de l'acide carbonique. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on dissout la masse brune dans l'eau, on décolore par le charbon animal, et on abandonne la solution à l'évaporation.

La cynurine cristallise en prismes clinorhombiques, brillants, transparents, groupés en géodes. Elle se dissout dans 210 parties d'eau à 15° ; elle est beaucoup plus soluble à chaud, assez soluble dans l'alcool ; sa saveur est amère, sa réaction est alcaline.

La cynurine hydratée fond à 52° ; elle perd son eau d'hydratation à 110° et ne fond plus qu'à 201° ; elle est difficilement sublimable. A l'état anhydre, elle attire l'acide carbonique de l'air.

Le chlorure ferrique la colore en rouge carmin, peu intense ; le réactif de Millon, en jaune verdâtre. Distillée sur la poudre de zinc, elle laisse passer de la quinoléine. Avec l'amalgame de sodium, on obtient le composé $C^{36}H^{20}Az^{2}O^{4}$, insoluble dans la lessive de soude.

L'anhydride acétique ne l'attaque pas à 140° ; à une température plus élevée, elle subit une décomposition profonde.

Le chlorure d'acétyle l'attaque aisément, en formant un dérivé décomposable par l'eau.

Un mélange de chlorure et d'oxychlorure de phosphore fournit un produit de substitution, dont le chloroplatinate, d'après Kretschy, répond à la formule :

$$C^{18}H^{6}ClAzO^{2}HCl.PtCl^{2}.$$

Le *chlorhydrate*,

$$2C^{18}H^{7}AzO^{2}.HCl + 2H^{2}O^{2},$$

se présente sous forme d'aiguilles ou de grands prismes clinorhombiques, brillants, peu stables.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{7}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

est un précipité jaune, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

Cyanurine-tribromée.

Formules { Equiv. . . $C^{18}H^{4}Br^{3}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{4}Br^{3}AzO$.

Lorsqu'on ajoute de l'eau bromée à de la cyanurine en solution, ou même à de l'acide cyanurénique délayé dans de l'eau bouillante, il se produit un précipité floconneux jaune, qui paraît avoir pour composition,

$$C^{18}H^{3}Br^{4}AzO^{2}.$$

Dissous dans l'alcool bouillant, ce corps perd une partie de son brome et il se dépose par le refroidissement de fines aiguilles de cyanurine tribromée, peu solubles, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

Ce composé, qui est dénué de propriétés basiques, se dissout dans les alcalis et en est précipité par les acides (Brieger).

Hydrocyanurine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{20}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{18}H^{20}Az^{2}O^{2}$.

On traite la cyanurine par l'amalgame de sodium; le précipité, après lavages à l'acide acétique étendu, est repris par l'alcool.

Poudre jaune, à peine basique, commençant à se volatiliser vers 100° (Kretschy).

L'histoire de la cyanurine est encore incomplète. Schultzen et Schmiedeberg admettent la formule double $C^{36}H^{14}Az^{2}O^{4}$.

LEUCOLINE.

William Greville a retiré du goudron de houille une base qu'il a désignée sous le nom de *leucol* ou de *leucoline*, isomérique avec la quinoléine. Gerhardt a admis l'identité de ces deux bases et cette opinion a été finalement partagée par Hofmann.

Ayant préparé une grande quantité de leucoline et de quinoléine pures, Hoogewerff et van Dorp ont comparé leurs propriétés physiques et chimiques et leurs principaux sels. Ils ont démontré qu'elles fournissent le même acide quinoléique, qui appartient à la série des acides dicarbopyridiques, ce qui conduit à admettre l'identité des deux bases.

A côté de la quinoléine vient se placer, d'après sa composition, le scatol de Brieger, $C^{18}H^{9}Az$, corps qui se trouve parmi les dérivés des matières fécales, attaquées par l'acide sulfurique étendu. (Voy., 1re partie, p. 299.)

Dioxyquinoléines.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{7}AzO^{4}$.
Atom. . . $C^{9}H^{7}AzO^{2} = C^{9}H^{5}Az.(OH)^{2}$.

Il existe sans doute plusieurs isomères répondant à cette formule, suivant que la substitution porte sur le noyau pyridique ou le noyau benzénique, ou encore sur chacun d'eux simultanément.

On réaliserait sans doute la synthèse de quelques-uns de ces corps, d'après la méthode de Skraup, en faisant réagir la glycérine sur les amido-oxyphénols.

1°

Quinoléine-hydroquinon.

Fischer et Renouf ont préparé une dioxyquinoléine, en prenant pour point de départ l'o-oxyquinoléine.

On dissout 1 molécule de cette dernière et 1 molécule de soude dans l'eau; on ajoute au mélange une solution aqueuse, formée de 1 molécule d'acide sulfanilique et de 2 molécules d'acide chlorhydrique; puis, en refroidissant

et en agitant, une solution à 20 % de 1 molécule de nitrite de sodium; après un repos de quelques heures, il se dépose de beaux cristaux d'une matière colorante rouge-orange, ayant pour formule,

$$C^{30}H^{11}Az^{3}S^{2}O^{8}.$$

Ce dérivé azoïque, qui donne des sels alcalins bien cristallisés, est réduit à chaud par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique; par le refroidissement, il se dépose un sel double, cristallin, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. Le liquide concentré laisse d'abord déposer un peu d'acide sulfanilique, tandis qu'il reste en dissolution une *amido-oxyquinoléine*,

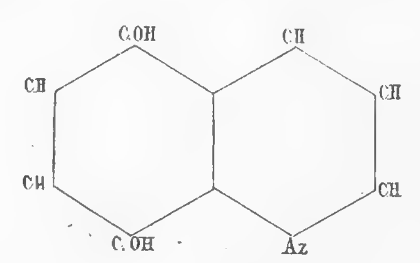
$$C^{18}H^{6}(AzH^{2})AzO^{2},$$

qu'on isole en neutralisant par la soude et en agitant rapidement avec l'éther. La base libre est instable, altérable à l'air, alors que ses sels sont très stables.

La *quinoléine-quinon*,

$$C^{18}H^{5}AzO^{4},$$

s'obtient en oxydant ce dérivé amidé par l'acide sulfurique et le bichromate de potassium. La réaction est rapide; dès qu'elle est terminée, on l'enlève au soluté avec le chloroforme, et on la transforme, par réduction au moyen de l'acide sulfureux, en *quinoléine-hydroquinon*, dioxyquinoléine qu'on représente par le schéma suivant :



La quinoléine-quinon cristallise en aiguilles molles, avec un éclat vert particulier. C'est une base faible, dont les sels minéraux sont décomposables par l'eau; elle fond à 110-120°, en se décomposant. Elle s'unit à l'aniline pour former de beaux feuillets rouges, fondant vers 190°, donnant avec les acides minéraux un soluté violet; cette combinaison répond à la formule $C^{30}H^{10}Az^{2}O^{4}$; enfin, on vient de voir qu'elle donne par réduction une dioxyquinoléine.

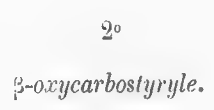
Cette dernière s'obtient plus aisément par l'action de l'acide sulfurique et du bichromate sur l'amido-oxyquinoléine, en ajoutant aussitôt de l'acide sulfureux.

Elle cristallise en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau, mais le soluté s'altère sous l'influence de la chaleur. Elle donne avec les acides des sels très stables.

Le *chlorhydrate* est en aiguilles orangées, solubles dans l'eau.

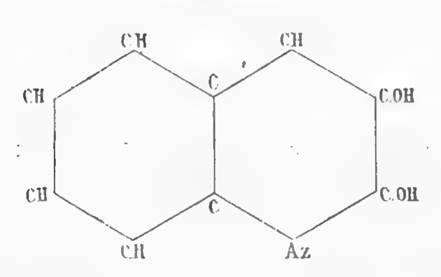
Le *sulfate* cristallise également en aiguilles orangées, peu solubles.

Les isomères de l'o-oxyquinoléine engendrent aussi, avec les sels diazoïques, des matières colorantes (F. et R.).



2°

β-oxycarbostyryle.



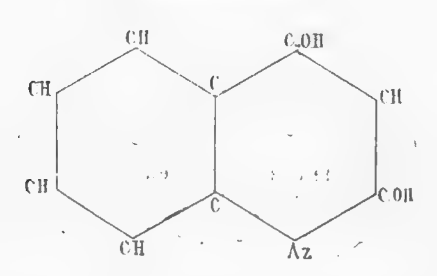
On le prépare très simplement en fondant, vers 180-200°, le β-chlorocarbostyryle avec de la potasse caustique.

Il cristallise en aiguilles incolores, fondant au-dessus de 300°, sublimables à une chaleur modérée; il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Il forme avec les solutions de baryum et d'argent des combinaisons cristallisables, qui sont de véritables sels.

3°

γ-Oxycarbostyryle.



Il prend naissance lorsqu'on attaque par la potasse en fusion le γ-bromocarbosotyryle.

Friedländer et Weiberg conseillent d'opérer ainsi qu'il suit : On introduit l'acide o-amidophénylpropiolique dans 10 parties d'acide sulfurique concentré, on chauffe pendant quelque instants à 145° et on ajoute à la solution, après refroidissement, deux fois son volume d'eau : l'oxycarbostyryle-γ se sépare en aiguilles incolores.

Il fond à 320° (Baeyer et Blœm), à 280-282° (F. et W.) ; il se sublime sans altération. Il est à peine soluble dans les dissolvants neutres ; il fournit avec les acides chlorhydrique et sulfurique des solutions bleues, qui sont précipitables par l'eau ; il se dissout également dans les carbonates alcalins, mais non dans les acétates ; sa solution chloroformique est bleue.

Traité par le perchlorure de phosphore, il donne la dichloroquinoléine correspondante.

Tous ces caractères le distinguent nettement de l'acide o-amidophénylpropiolique, avec lequel il est isomère.

Le *sel d'argent*,

$$C^{18}H^6AgAzO^4,$$

se dépose en aiguilles, lorsqu'on additionne d'azotate d'argent une solution obtenue en faisant bouillir l'oxycarbostyryle avec de l'eau et du carbonate de baryum. Ce sel n'est pas explosif.

Le *sel amoniacal* se colore en bleu à l'air, ce qui n'a pas lieu pour le sel correspondant β (Baeyer et Blœm).

Lorsque le γ-oxycarbostyryle, dissous dans la soude et additionné de nitrite de sodium, est versé dans une dissolution froide d'acide sulfurique étendu, il se précipite du *nitroso-γ-oxycarbostyryle*,

CH — C OH
CH — C — CAzO
CH — C — COH
CH — Az

corps qui cristallise en petits prismes orangés, peu solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, solubles dans l'alcool bouillant et l'acide acétique. Il fond à 208°. L'acide chlorhydrique le convertit en hydroxylamine et en isatine.

En réduisant ce dérivé nitrosé par l'acide acétique et la poudre de zinc, on obtient l'*acétyldioxytétrahydroquinoléine*,

$$C^4H^2O^2(C^{18}H^{11}AzO^4),$$

corps qui cristallise en longues aiguilles incolores, brillantes, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, assez solubles à chaud dans l'acide acétique, donnant avec les alcalis des solutés bleus ou violets, suivant la concentration (Baeyer et Homolka).

4°

Oxyquinophénol.

Il se produit, en même temps que le β-oxycarbostyryle, lorsqu'on attaque le β-bromocarbostyryle par la potasse en fusion.

Il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 189°. Le perchlorure de phosphore le ramène à l'état de mono-chloroquinophénol (Friedländer et Weiberg).

Trioxyquinoléines.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{7}AzO^{6}$.
Atom. . . $C^{9}H^{7}AzO^{3}$.

On ne connaît encore qu'un seul dérivé de cet ordre, le β-γ-dioxycarbostyryle de Baeyer et Homolka.

CH, COH, CH, C, COH, CH, C, COH, CH, Az

On l'obtient en réduisant le nitroso-γ-oxycarbostyryle par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique concentré ; la réaction est vive, le mélange entre en ébullition et il se dépose, par le refroidissement, un sel double d'étain, qu'on lave à l'acide chlorhydrique et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré, traité à chaud par un courant d'air pour enlever le gaz sulfhydrique, laisse déposer la trioxyquinoléine sous forme de longues aiguilles incolores, fort peu solubles dans l'eau, l'éther et la benzine, très solubles dans l'alcool et dans les alcalis, qui le colorent en bleu.

Chauffé graduellement, il se transforme, vers 260°, en une masse brune, qui ne fond pas encore à 310°.

Trituré avec un peu de chlorure ferrique, en solution chlorhydrique, il se forme, vers 70-80°, un liquide rougeâtre qui laisse déposer par le refroidissement de l'acide *quinisatique*, que la chaleur transforme en son anhydride interne, la *quinisatine*.

L'*acide quinisatique*,

$C^{18}H^{7}AzO^{8}$,

qui est en prismes jaunes, très solubles dans l'eau chaude, est à la quinoléine

ce que l'acide isatique est à l'indol. Réduit à chaud par la poudre de zinc et l'acide acétique, il donne deux produits : une matière bleu indigo, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme ; une matière verte, soluble dans l'eau et le chloroforme.

La *quinisatine*, $C^{18}H^5AzO^6$, qui reproduit son générateur au contact de l'eau, se dissous dans l'alcool avec une coloration jaune-rougeâtre ; dans la soude, avec une coloration rougeâtre, qui disparaît rapidement. Chauffée à 125°, elle brunit, puis fond à 255-260° (Baeyer et Homolka).

Hydroquinoléines.

La quinoléine et ses dérivés peuvent fixer de l'hydrogène pour engendrer des *hydroquinoléines*, composés qui reproduisent leurs générateurs sous l'influence des oxydants. Leur formation ne s'accorde guère avec la formule atomique généralement admise pour la quinoléine, car il faut admettre la rupture des doubles liaisons qui unissent les atomes de carbone, l'hydrogène se fixant à la fois sur l'azote et sur le carbone.

TÉTRAHYDROQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^9H^{11}Az$.

La quinoléine fixe directement l'hydrogène, dégagé par l'amalgame de sodium ou par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique ; on l'obtient encore en attaquant par l'étain et l'acide chlorhydrique la chloroquinoléine (Friedländer et Ostermaier).

Wyschnegradski conseille d'attaquer la quinoléine par l'acide chlorhydrique et l'étain ou le zinc.

Königs et Hofmann opèrent de la manière suivante : On chauffe au bain-marie 1 partie de quinoléine avec 30 parties d'acide chlorhydrique concentré, puis on ajoute 3 à 3,5 parties de grenaille de zinc ; l'excès d'acide étant chassé, on sursature la liqueur par une lessive de soude concentrée, et on fait passer un courant de vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de coloration foncée avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. La vapeur d'eau entraîne à la fois la base encore libre et son hydrure ; on les sépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans leur solution faite avec de l'éther anhydre : le chlorhydrate de tétrahydroquinoléine, qui se précipite en premier lieu, est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant.

La tétrahydroquinoléine est liquide à la température ordinaire ; à basse température, elle cristallise en aiguilles incolores. Elle bout à 224-226°, sous la pression de 0,724.

Le permanganate de potassium la détruit, avec formation d'acide oxalique,

accompagné de traces d'acide anthranilique. Les oxydants moins énergiques, comme l'oxyde d'argent, l'acide chromique, reproduisent la quinoléine.

Chauffée à 300°, avec 8 à 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré, elle engendre un *acide diquinoléine-sulfoné.*

Par l'action prolongée de l'acide azotique concentré, il y a formation d'un acide, probablement l'*acide quinolique.*

Elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate* est en prismes allongés, solubles dans l'eau, fusibles à 180-181°.

Le *chloroplatinate* se présente sous forme de cristaux rougeâtres, qui fondent vers 200°.

Le *sulfate*,

$$C^{18}H^{11}Az,S^2H^2O^8,$$

cristallise en prismes fusibles à 136-137°, appartenant au système clinorhombique. Il est très soluble dans l'eau.

Le *tartrate* et l'*oxalate* sont très solubles dans l'eau.

Le *picrate* est sous forme d'aiguilles jaunes, peu solubles, très fusibles.

Le *chloraurate* est un précipité jaune, qui se réduit aisément, même à la température ordinaire, propriété qui appartient au chloraurate de la tétrahydroquinoléine dérivée de la cinchonine (Œschner de Coninck).

La tétrahydroquinoléine, en solution alcoolique, réduit d'ailleurs le nitrate d'argent.

Dans les liqueurs contenant la base, le perchlorure de fer et le mélange chromique donnent des colorations très foncées, réactions qui sont remarquables par leur sensibilité.

L'acide azoteux fournit la *nitrosamine*,

$$C^{18}H^{10}(AzO^2)Az,$$

tandis que l'acide nitrique, étendu de 2 volumes d'eau, donne *le dérivé nitronitrosé*,

$$C^{18}H^9(AzO^2)(AzO^4)Az.$$

Par réduction, la nitrosamine engendre *une hydrazine*,

$$C^{18}H^{10}Az^2H^2,$$

qui se présente sous forme de cristaux blancs, fusibles à 35-56°, bouillant vers 255°, en se décomposant, susceptibles de former un chlorhydrate assez soluble dans l'eau froide.

Cette hydrazine réduit à froid les sels d'or et de platine ; à chaud, la liqueur

de Fehling. Agitée avec de l'oxyde mercurique, en solution éthérée, elle se transforme en *tétrazone*,

$$(C^{18}H^{10}Az^2)^2,$$

corps qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 160°, insolubles dans l'eau, à peine dans l'alcool, mais très solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Les acides, surtout l'acide acétique cristallisable, la transforment en quinoléine et en tétrahydroquinoléine.

Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de chlorhydrate de tétrahydroquinoléine et de cyanate de potassium, on obtient l'*urée quinoléique*,

$$C^2AzHO^2 + C^{18}H^{11}Az,$$

corps fusible à 146°,5, peu soluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'alcool ; que les alcalis, à l'ébullition, ramènent à l'état de tétrahydroquinoléine.

Acétyltétrahydroquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2O^2(C^{18}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^9H^{10}Az.C^2H^3O$.

Ce composé, qui bout à 295°, possède des propriétés basiques faibles.

Le permanganate de potassium le transforme en acides acétyl et oxalylanthranilique.

La *benzoyltétrahydroquinoléine*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{18}H^{11}Az),$$

qui se prépare aisément au moyen du chlorure de benzoyle, cristallise en belles tables clinorhombiques, fusibles à 75°.

Dérivés bromés.

Traitée par le brome en excès, la tétrabromoquinoléine, en solution chloroformique, se transforme en *tribromoquinoléine*, corps fusibles à 173-175°, déjà obtenu par Liubawin. Lorsqu'on emploie des quantités calculées de brome, on obtient les dérivés mono et dibromés.

Le *dérivé monobromé*,

$$C^{18}H^{10}BrAz,$$

est en aiguilles blanches, soyeuses, peu solubles dans l'eau froide ; il fond à 192°, en se décomposant.

Le *dérivé dibromé* est une huile épaisse, qui se prend en masse cristalline dans un mélange réfrigérant. Il est doué de précipités basiques faibles (Léo Hoffmann et Königs).

Traitée par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique, la tétrabromoquinoléine fournit un corps distillable avec la vapeur d'eau, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, paraissant constituer une *tétrahydroquinoléine dibromée.* Cette base forme avec les acides des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate* est en aiguilles rougeâtres, groupées en étoiles, fusibles à 74-75°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{9}Br^{2}Az.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

perd son eau de cristallisation à 110° et se décompose à 166°.

Le *nitrate* est en cristaux rougeâtres, fusibles à 189°.

L'*oxalate* est sous forme de cristaux incolores, qui se détruisent à 171° (Claus et Istel).

Méthyltétrahydroquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{2}H^{2}(C^{18}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^{9}H^{10}Az.CH^{3}$.

Syn. : *Kairoline.*

Liquide huileux, bouillant à 242-244°, donnant des sels définis, généralement déliquescents.

Traitée par le nitrate de sodium, en solution acide, elle engendre un dérivé nitrosé; en même temps, il se produit une coloration jaune-rougeâtre intense.

La *nitrosokairoline*,

$$C^{20}H^{12}(AzO^{2})Az,$$

se prépare en dissolvant la base dans de l'acide sulfurique très étendu et en ajoutant au soluté du nitrite de sodium. On neutralise par la soude, on reprend par l'éther et on précipite par la ligroïne.

Elle cristallise en lamelles vertes.

La *mononitrokairoline*,

$$C^{20}H^{12}(AzO^{4})Az,$$

s'obtient en ajoutant, goutte à goutte, une solution sulfurique de la base dans un mélange formé d'une partie d'acide nitrique et de 10 parties d'acide sulfurique.

Elle est insoluble dans les autres dissolvants; elle fond à 93-94°. Elle donne

avec les acides concentrés des combinaisons peu stables, décomposables par l'eau.

La *dinitrokairoline*,

$$C^{20}H^{11}(AzO^4)^2Az,$$

se prépare au moyen d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide acétique, dans lequel on verse une dissolution acétique de kairoline.

Elle fond à 148°. Elle est insoluble dans l'eau et la ligroïne, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine et le chloroforme. Elle se comporte avec les acides comme le dérivé précédent.

L'*amidokairoline*,

$$C^{20}H^{12}(AzH^2)Az,$$

prend naissance lorsqu'on traite au bain-marie, par le chlorure stanneux, une solution chlorhydrique de mononitrokairoline.

Cette base, qui est soluble dans l'éther, se combine à l'acide chlorhydrique et donne un chloroplatinate.

En solution chlorhydrique, elle n'engendre pas de composé diazoïque avec le nitrite de sodium : on obtient un dérivé oxygéné, $C^{20}H^{15}Az^3O^2$, qui donne des sels avec les acides, qui se dissout dans l'alcool et dans l'eau bouillante, et qui cristallise avec cinq molécules d'eau.

Chauffée au bain-marie avec un excès d'iodure de méthyle, la tétrahydroquinoléine fournit un sel iodé, soluble dans l'eau,

$$C^{18}H^{10}(C^2H^3)Az.C^2H^3I.$$

Cet iodure d'ammonium quaternaire, traité par un ferrocyanure, puis par le sulfate de cuivre et l'eau de baryte, donne une base libre, qui présente l'énergique réaction des hydrates d'ammoniums quaternaires.

La formation de la kairoline et de cet iodure quaternaire démontre que la tétrahydroquinoléine est une base secondaire.

Lorsqu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge, rempli de pierre ponce, des vapeurs de tétrahydroquinoléine, il y a formation d'indol et de quinoléine; dans les mêmes conditions, la méthyltétrahydroquinoléine fournit aussi de l'indol, tandis que la pipéridine, $C^{20}H^{11}Az$, est convertie pour la majeure partie en pyrrol, sans trace de pyridine.

Éthyltétrahydroquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^{18}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^9H^{10}Az.C^2H^5$.

Avec l'iodure d'éthyle, on obtient une combinaison, que les alcalis transforment en éthyltétrahydroquinoléine.

Liquide huileux, bouillant à 255°, que l'iodure d'éthyle tranforme à son tour en *iodure d'un ammonium quaternaire*,

$$C^{22}H^{15}Az.C^4H^5I,$$

en atomes

$$C^9H^{10}(C^2H^5)Az.C^2H^5I.$$

HYDROCARBOSTYRYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzO^2$.
{ Atom. . . $C^9H^{11}AzO = C^9H^{10}Az.OH$.

L'hydrocarbostyryle a été découvert en 1868 par Buchanan et Glaser, en réduisant l'acide nitrophénylpropionique :

$$C^{18}H^9(AzO^4)O^4 + 4H^2 = 3H^2O^2 + C^{18}H^{11}AzO^2.$$

On traite la solution aqueuse de l'acide nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique et on filtre ; la liqueur filtrée laisse déposer des aiguilles assez volumineuses, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Il reste dans les eaux-mères de l'acide amido-phénylpropionique.

L'hydrocarbostyryle se forme également lorsqu'on soumet directement le carbostyryle à l'action de l'hydrogène naissant.

C'est un corps très stable, qui cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 160°, distillant sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, il se dissout dans les acides chlorhydrique et bromhydrique, mais une affusion d'eau le précipite ; la potasse bouillante ne le dissout que difficilement.

Traité par le perchlorure de phosphore, il donne la dichloroquinoléine, fusible à 104-105° (Baeyer).

Éthylhydrocarbostyryle.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^{18}H^{11}AzO^2)$.
{ Atom. . . $C^{11}H^{15}AzO$.

Traité à 100° par l'iodure d'éthyle, en présence de la potasse, l'hydrocarbostyryle fournit un liquide huileux, épais, difficilement volatil dans la vapeur d'eau, inattaquable à 150° par l'acide chlorhydrique. Il forme avec le sublimé un *chloromercurate* bien cristallisé, en aiguilles incolores.

Le même corps prend naissance lorsqu'on attaque par un acide fort l'acide éthylamidohydrocinnamique.

Dans la théorie atomique, on admet que le groupe éthyle est uni à l'azote :

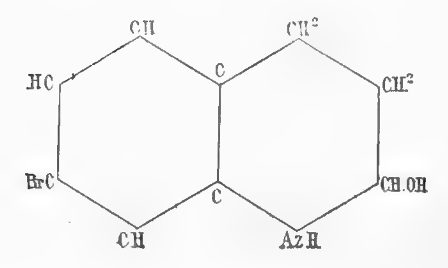
$$C^{12}H^{15}AzO = C^9H^9AzC^2H^5.HO.$$

L'éther amidohydrocinnamique fournit un acide éthylhydrocarbostyryle, qui se forme encore lorsqu'on fait agir à l'ébullition l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de l'éthylcarbostyryle ; comme il est susceptible d'engendrer un dérivé nitrosé, Friedländer et Weiberg lui attribuent la formule rationnelle

$$C^9H^9AzC^2H^4.OH.$$

P-bromohydrocarbostyryle.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}BrAzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{10}BrAzO$.

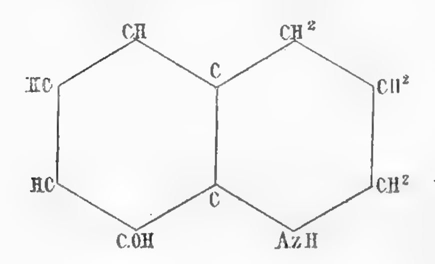


Ce dérivé prend naissance, d'après Gabriel et Zimmermann, dans la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique de l'acide p-bromo-o-nitrohydrocinnamique.

Il cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles aplaties, brillantes, fondant à 178° ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisable.

O-OXYHYDROQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{11}AzO$.



Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'oxyquinoléine fixe quatre équivalents d'hydrogène, pour former un composé qui cristallise en prismes inco-

lores, inodores, fusibles à 121-122°, dont le soluté aqueux se colore en rouge brun par le perchlorure de fer.

Dissoute dans l'acide sulfurique étendu et additionnée de nitrite de sodium, elle engendre un dérivé *nitrosé*,

$$C^{18}H^{10}(AzO^2)AzO^2,$$

qui cristallise en belles tables jaunes, fondant à 67-68° (Fischer et Bedall).

Elle s'unit à l'iodure de méthyle pour former un iodométhylate,

$$C^{18}H^{11}AzO^2.C^2H^3I,$$

que la soude décompose pour mettre en liberté une nouvelle base, l'*o-oxyhydro-méthylquinoléine*,

$$C^{18}H^{10}(C^2H^3)AzO^2,$$

corps peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans les alcalis et dans l'alcool bouillant.

Le *chlorhydrate* constitue la *kairine*, sel qui a été récemment préconisé en médecine comme antithermique.

La kairine cristallise avec une molécule d'eau, qu'elle perd à 110°. Elle est en beaux cristaux clinorhombiques, incolores, très solubles dans l'eau, se colorant à l'air en violet pâle. La solution est colorée en violet par les oxydants.

Le *sulfate* cristallise en prismes brillants, très solubles dans l'eau.

Le *picrate* est en petites tables jaunes, peu solubles.

L'*o-oxyhydro-éthylquinoléine*,

$$C^{18}H^{10}(C^4H^5)AzO^2,$$

se prépare comme le dérivé méthylé.

Elle cristallise en tables incolores, fusibles à 76°, fort peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Le *chlorhydrate*, qui est anhydre, constitue de beaux prismes incolores.

On prépare de la même manière des bases à radicaux propyliques, butyliques, amyliques, etc.

Le *Kairocolle* de Fischer,

$$C^{22}H^{11}AzO^4,$$

s'obtient en chauffant l'o-oxyhydroquinoléine avec de l'acide monochloracétique :

$$2C^{18}H^{11}AzO^2 + C^4H^3ClO^2 = C^{22}H^{11}AzO^4 + C^{18}H^{11}AzO^2.HCl + H^2O^2.$$

Aiguilles fusibles à 66°, peu solubles dans l'eau, trés solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Méthyloxyquinoléine hydrogénée.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^{18}H^{11}AzO^2)$.
Atom. . . $C^9H^{10}AzO.CH^5$.

Syn. : *α-hydroquino-anisol — Méthoxyhydroquinoléine.*

Comme l'oxyquinoléine, le dérivé méthylé fixe également 4 équivalents d'hydrogène avec le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, pour former un tétrahydrure.

C'est un liquide épais, à saveur sucrée, doué d'une odeur piquante à chaud. Il est soluble dans l'eau chaude, plus lourd que l'eau ; son soluté prend une teinte rouge foncé par le perchlorure de fer, coloration qui disparaît à chaud.

Le *sulfate* de cette nouvelle base prend également une coloration rouge au contact du bichromate de potassium.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{15}AzO^2.HCl,$$

cristallise en gros prismes incolores.

Le *chloroplatinate* est en fins cristaux, qui se présentent sous le microscope en petits prismes soudés. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool. Lorsqu'on porte à l'ébullition sa solution aqueuse, il se produit une oxydation assez rapide et le liquide se colore en rouge.

Le *picrate*, qui est peu soluble dans l'eau, se dépose de l'alcool bouillant en aiguilles plumeuses ou groupées en étoiles.

Le tétrahydure de méthylquinoléine joue le rôle d'une base secondaire, susceptible d'engendrer un dérivé nitrosé. En effet, lorsqu'on traite à froid sa solution sulfurique par l'azotite de sodium, il se dépose une huile jaune, qui ne tarde pas à se prendre en masse; en reprenant celle-ci par la ligroïne et en évaporant lentement la solution, décolorée par le noir, il se dépose de gros prismes courts, groupés en étoiles, ayant pour formule

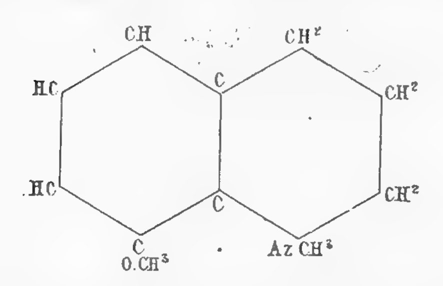
$$C^{20}H^{12}(AzO^2)AzO^2.$$

Ce dérivé nitrosé fond à 80°. Il est assez soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Chauffé sur une lame de platine, il détone faiblement. Traité par les acides sulfurique ou chlorhydrique concentré, il se colore en rouge carmin, avec dégagement d'acide azoteux; les alcalis déterminent dans la liqueur rouge un *précipité basique*, brun rougeâtre.

D'après ce qui précède, on voit que l'o-oxyquinoléine se rapproche des naphtols par plusieurs caractères : comme ces derniers, lorsqu'elle se combine avec les composés diazoïques, elle engendre des matières colorantes qui ressemblent à celles qu'on obtient avec le β-naphtol.

Méthoxyhydrométhylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{15}AzO^2 = C^2H^2(C^{20}H^{13}AzO^2)$.
Atom. . . $C^{11}H^{15}AzO = C^{10}H^{12}Az.OCH^3$.



Lorsqu'on chauffe, pendant une heure et demie, au bain-marie de l'oxyhydrométhylquinoléine, en solution dans l'esprit de bois, avec un léger excès d'iodure de méthyle, puis, qu'on enlève l'excès d'iodure et d'alcool méthyliques, on obtient de beaux cristaux fusibles à 215°, solubles dans l'eau, moins facilement dans l'alcool et l'esprit de bois, insolubles dans l'éther. C'est l'*iodométhylate d'oxyhydrométhylquinoléine*,

$$C^2H^2(C^{18}H^{11}Az).C^2H^3I.$$

Traité par la potasse, il fournit une huile soluble dans l'éther, distillant sans décomposition à 256°, la méthoxyhydrométhylquinoléine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{22}H^{15}AzO^2.HCl,$$

se prépare avec l'acide chlorhydrique concentré.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{15}AzO^2.HCl.PtCl^2,$$

est soluble dans l'eau.

Le *sulfate acide*,

$$C^{22}H^{15}AzO^2.S^2H^2O^8,$$

se prépare en versant de l'acide sulfurique dans une dissolution alcoolique de la base. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La méthoxyhydrométhylquinoléine donne d'abord une coloration rouge avec l'azotite de sodium en solution acide, puis une coloration jaune. Dans une solution sulfurique, le chlorure ferrique donne une coloration rose; le ferrocyanure, un précipité blanc, volumineux.

Cette base est réellement l'éther méthylique de l'oxyhydrométhylquinoléine; car on l'obtient en chauffant à 130° le sel de soude de ce dernier corps avec l'alcool méthylique et l'iodure de méthyle.

Elle se combine avec l'iodure de méthyle dans les mêmes circonstances que l'oxyhydrométhylquinoléine, pour former un *iodométhylate* fusible à 175°, soluble dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois et le chloroforme.

Cet iodométhylate, traité par l'oxyde d'argent humide, engendre une base ammoniacale, la *méthoxyhydrodiméthylquinoléine-hydroxyde*, que Fischer et Kohn représentent par le schéma suivant :

CH CH²
HC C CH²
HC C CH²
C AzCH³
CH³O CH³OH

Elle absorbe rapidement l'eau et l'acide carbonique de l'air. — Elle se décompose par la distillation avec l'eau, en reproduisant la méthoxyhydrométhylquinoléine.

L'*iodéthylate d'oxyhydro-éthylquinoléine*,

$$C^{22}H^{15}AzO^2.C^4H^5I,$$

se prépare comme le dérivé méthylé correspondant.

Oxyhydro-éthylène-quinoléine.

Deux molécules d'oxyhydroquinoléine s'unissent à une molécule de bromure d'éthylène, lorsqu'on chauffe le mélange en tubes scellés à 150°. Il se forme le sel bromhydrique d'une base qui fond à 253°, et qu'on isole par le carbonate de sodium.

Cette base est soluble à chaud dans la ligroïne et dans l'alcool, à froid dans la benzine et le chloroforme; elle est insoluble dans l'eau et la solution aqueuse des alcalis, soluble dans leur solution alcoolique à chaud.

Elle fournit un sel chlorhydrique, un sel double de platine et un sel sulfurique acide.

Elle donne un précipité jaune avec le nitrite de sodium; une coloration

violette avec le chlorure ferrique et le sulfate ferreux; avec le ferrocyanure, un précipité blanc, et une coloration rouge avec l'acide nitrique concentré.

La *dinitro-éthoxyhydro-éthylquinoléine*,

$$C^{26}H^{17}(AzO^4)^2Az^2,$$

s'obtient en versant goutte à goutte de l'acide nitrique dans une solution sulfurique d'éthylkairine. Elle est soluble dans l'alcool et fond à 76°.

Tous les corps qui précèdent dérivent de l'o-oxyhydroquinoléine (B-1-quinoléine).

Éthyloxyhydroquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^{18}H^{11}AzO^2)$. Atom. . . $C^9H^{10}Az.OC^2H^5$.

On attaque par l'étain et l'acide chlorhydrique l'o-éthyloxyquinoléine.

C'est un liquide huileux, qui bout à 275-276°.

Le nitrite de sodium, en solution acide, la transforme en un *dérivé nitrosé*, qui cristallise en prismes jaunâtres, fusibles à 113° (Fischer et Renouf).

Les sels sont généralement peu solubles, excepté le sulfate.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes peu solubles.

Le *sulfate* est plus soluble, mais cette solubilité diminue dans l'acide sulfurique.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{22}H^{15}AzO^2),$$

qui se prépare avec l'anhydride acétique, bout sans décomposition vers 307°.

Avec le brome, la base donne un dérivé monobromé, accompagné d'un peu de dibromé.

Le premier cristallise en prismes tricliniques; ses sels sont bien cristallisés.

Le *picrate*, par exemple, est en aiguilles d'un jaune de soufre, fusibles à 107-108°.

L'*o-éthyloxyhydrométhylquinoléine*,

$$C^2H^2(C^{22}H^{15}AzO^2),$$

en atomes

$$C^9H^9.CH^3Az.OC^2H^5;$$

CH CH²
CH C CH²
CH C CH²
C^2H^5OC $AzCH^3$

se prépare au moyen de l'iodure de méthyle.

Huile jaunâtre, bouillant à 269-270°, sous la pression de 0,716 (O. Fischer).

L'*o-éthyl-oxyhydroéthylyquinoléine*,

$$C^4H^4(C^{22}H^{15}AzO^2),$$

est une huile épaisse, bouillant à 266-268°, que le brome transforme en un dérivé monobromé, qui cristallise en prismes monocliniques, fusibles à 350°.

Ce corps est doué, comme le précédent, de propriétés basiques.

Le *chlorhydrate* cristallise en longues aiguilles.

Le *picrate* fond à 174°.

La nitrosamine est en cristaux colorés, fusibles à 85-86° (F. et R.).

M-OXYHYDROQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}AzO^2$.
Atom. . . $C^9H^{11}AzO$.

Elle se prépare comme son isomère *ortho*.

Elle est en prismes très solubles dans l'eau, fusibles à 116-117°, se sublimant à une chaleur modérée.

Sa solution aqueuse, additionnée de chlorure ferrique, se colore d'abord en jaune clair, puis en brun rougeâtre.

Le *dérivé nitrosé* est en paillettes jaunâtres, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool méthylique, surtout à chaud (Skraup), à peine solubles dans l'eau et dans les acides étendus.

La *m-oxyhydroéthylquinoléine*,

$$C^4H^4(C^{18}H^{11}AzO^2),$$

se prépare au moyen de l'iodure d'éthyle.

Le *chlorhydrate*, dont les propriétés physiologiques sont analogues à celles de la kairine, cristallise en tables qui retiennent une molécule d'eau.

La base pure fond à 73°. Elle est très soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, la benzine, fort peu dans l'eau et la ligroïne (Riemerschmied).

Sa solution alcoolique, qui se colore en rouge brun foncé par le perchlorure de fer, prend une coloration jaune intense avec l'azotite de sodium. Dans la solution acide, le ferrocyanure donne naissance à un précipité brun, cristallin, peu soluble.

P-OXYHYDROQUINOLÉINE.

Cette base, qui se prépare comme les précédentes, cristallise en prismes incolores, solubles dans l'eau. Elle donne, avec le chlorure ferrique, une coloration rouge violacé; avec le chlorure de platine, un précipité jaune qui brunit à l'ébullition.

Le *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau (Skraup).

Isoquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^7Az$.
Atom. . . $C^9H^7Az = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH : CH \\ \quad\quad | \\ CH : Az. \end{array} \right.$ }

Depuis les travaux de van Dorp et Hoogewerff, on admet qu'il existe dans le goudron de houille, à côté de la quinoléine anciennement connue, une base isomérique très rapprochée, l'isoquinoléine. Récemment, Gabriel a fait la synthèse de quelques dérivés qu'il rapporte à cette dernière base.

Le point de départ de ces recherches synthétiques est l'*isobenzalphtalimidine*,

$$C^{30}H^{11}AzO^2 ;$$

en atomes

$$C^{15}H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH:C.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad | \\ CO - AzH, \end{array} \right.$$

qu'on prépare en chauffant 15 grammes d'isobenzalphtalide avec 30 centimètres cubes d'ammoniaque alcoolique. Elle cristallise en prismes brillants, légèrement jaunes, clivables dans deux directions, appartenant au système triclinique.

Chauffée à 100°, avec le double de son poids de perchlorure de phosphore, elle donne le composé dichloré $C^{30}H^9AzCl^2$, qui est en cristaux solubles dans l'alcool, fusibles à 162-163°, en atomes

$$C^{15}H^9AzCl^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CCl : C.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad | \\ CCl : Az \end{array} \right.$$

Chauffé avec du phosphore rouge et en excès d'acide iodhydrique, il se transforme en un *dérivé monochloré basique*, $C^{30}H^{10}AzCl$, fusible à 68-70°, lequel, soumis à son tour à la même action réductive, donne un composé basique, $C^{30}H^{11}Az$, fusible à 103-105°, la *phénylisoquinoléine*,

$$C^{30}H^{11}Az = C^{12}H^{4}(C^{18}H^{7}Az),$$

en atomes

$$C^{15}H^{11}Az = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CH : C.C^{6}H^{5} \\ CH : Az \end{matrix} \right.$$

corps identique avec la base obtenue par Gabriel en faisant passer des vapeurs de phtalimide, dans un courant d'hydrogène, sur un mélange de poudre et de tournure de zinc, fortement chauffé :

$$2C^{16}H^{5}AzO^{4} + 4H^{2} = C^{2}O^{4} + AzH^{3} + 2H^{2}O^{2} + C^{30}H^{11}Az.$$

Lorsqu'on chauffe l'isobenzalphtalimide avec l'oxychlorure de phosphore, on obtient un dérivé monochloré, non basique, insoluble dans l'eau, fusible à 78°, isomère par conséquent avec le précédent :

$$3C^{30}H^{11}AzO^{2} + PhCl^{3}O^{2} = PhH^{3}O^{8} + 3C^{30}H^{10}AzCl.$$

Le dérivé dichloré et le dérivé monochloré fusible à 78°, chauffés pendant 3 heures avec une solution alcoolique d'amalgame de sodium, se transforment en cristaux brillants, fusibles à 45-48°, solubles dans les dissolvants usuels. C'est la *phényltétrahydro-isoquinoléine*,

$$C^{30}H^{15}Az,$$

en atomes

$$C^{15}H^{15}Az = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CH^{2}.CH.C^{6}H^{5}. \\ CH^{2}.AzH. \end{matrix} \right.$$

L'*acide β-désoxybenzoïne-o-carbonique*, $C^{30}H^{12}O^{6}$, se transforme en phénylisoquinoléine lorsqu'on lui fait subir les réactions suivantes :

1° On le chauffe avec de l'ammoniaque, ce qui fournit de l'isobenzalphtalimidine :

$$C^{30}H^{12}O^{6} + AzH^{3} = 2H^{2}O^{2} + C^{30}H^{11}AzO^{2}.$$

2° On attaque cette dernière par le perchlorure de phosphore, pour le transformer en phénylchloro-isoquinoléine :

$$C^{30}H^{11}AzO^{2} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + C^{30}H^{10}ClAz.$$

3° On réduit par l'hydrogène naissant ce dérivé monochloré :

$$C^{30}H^{10}ClAz + H^{2} - HCl = C^{30}H^{11}Az = C^{12}H^{4}(C^{18}H^{7}Az).$$

Pour faire la synthèse de l'isoquinoléine elle-même, on prend pour point de départ l'*homo-α-phtalide*,

$$C^{18}H^7AzO^4,$$

en atomes

$$C^9H^7AzO^2 = C^6H^4 \langle \begin{array}{l} CH^2.CO \\ \quad\quad | \\ CO.AzH, \end{array}$$

qu'on transforme par l'oxychlorure de phosphore en dichloro-isoquinoléine,

$$C^{18}H^5Cl^2Az,$$

en atomes

$$C^9H^5Cl^2Az = C^6H^4 \langle \begin{array}{l} CH : CCl \\ \quad\quad\ | \\ CCl : Az. \end{array}$$

Ce dérivé, traité par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, à la température de 170°, donne la monochloro-isoquinoléine; mais si l'on chauffe à 100°, tout le chlore est remplacé par de l'hydrogène; en reprenant la masse par l'acide chlorhydrique, et dissolvant dans l'eau, on obtient à l'évaporation le *chlorhydrate d'isoquinoléine*.

Suivant Gabriel, le meilleur procédé pour préparer l'isoquinoléine consiste à chauffer 3 grammes de dichloro-isoquinoléine avec 18 centimètres cubes d'acide iodhydrique, d'une densité de 1,96. Après 5 heures de chauffe à 230°, on entraîne le produit huileux par distillation dans un courant de vapeur d'eau; on purifie le produit en passant par le chlorhydrate, qu'on décompose ensuite par une lessive alcaline.

L'isoquinoléine est une base liquide, qui bout à 236-236°,5; vers zéro, elle se prend en une masse cristalline, qui fond à 20-22°.

Le *chloroplatinate* est en cristaux rouges, fondant à 260°.

Le *picrate* est en fines aiguilles, fusibles à 220°.

L'*iodéthylate* est en paillettes jaunes, qui fondent à 148°.

Dichloro-isoquinoléine.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^5Cl^2Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^9H^5Cl^2Az = C^6H^4 \langle \begin{array}{l} CH : CCl \\ \quad\quad\ | \\ CCl : Az. \end{array} \end{array} \right.$$

On chauffe à feu nu, jusqu'à dégagement complet d'ammoniaque, l'homo-o-phtalate d'ammonium (phényl-acéto-o-carbonate), ce qui donne l'*homo-o-phtalimide*; ce dernier corps, chauffé vers 150°, avec trois fois son poids d'oxychlorure de phosphore, fournit la moitié de son poids de dichloro-isoquinoléine, bouillant à 305-307°.

Il se forme en outre, dans cette réaction, une petite quantité d'un corps qui répond à la formule

$$C^{18}H^{6}ClAzO^{2},$$

qu'on sépare en sursaturant par l'acide chlorhydrique la liqueur alcaline qui a servi à isoler la base précédente; ce composé, qui fond à 196-197°, peut être considéré comme une *chloroxy-isoquinoléine* (1:3).

Le *dérivé méthylé*,

$$C^{18}H^{5}(C^{2}H^{3})ClAzO^{2},$$

cristallise en petits cristaux, qui possèdent une odeur agréable de fruits.

On a vu plus haut que la dichloro-isoquinoléine fournit aisément, par réduction, l'isoquinoléine.

Chloro-isoquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{6}ClAz$.
Atom. . . $C^{9}H^{6}ClAz = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CH : CCl \\ | \\ CH : Az. \end{matrix}\right.$

Lorsqu'on chauffe, pendant quatre heures, à 150-170°, la dichloro-quinoléine avec du phosphore amorphe et de l'acide iodhydrique bouillant à 127°, il y a formation de monochloro-isoquinoléine.

Ce dérivé monochloré fond à 47-48° et bout à 280-281°. Chauffe-t-on de la même manière pendant 3 heures, vers 100°, la phényldichloro-isoquinoléine avec du méthylate de sodium, la moitié du chlore est éliminée, et on obtient une base qui cristallise en aiguille soyeuses, fusibles à 212-213°, constituant la *méthoxyphénylchloro-isoquinoléine*,

$$C^{32}H^{12}ClAzO^{2},$$

en atomes

$$C^{16}H^{12}ClAzO = C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CCl \quad : C.C^{6}H^{5} \\ | \\ C(OCH^{3}) : Az. \end{matrix}\right.$$

Avec la soude alcoolique, la dichloro-isoquinoléine fournit l'*éthoxychloro-isoquinoléine*,

$$C^{22}H^{10}ClAzO^{2},$$

en atomes

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CH \quad : CCl \\ | \\ C(OC^{2}H^{5}) : Az, \end{matrix}\right.$$

corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 37°,5.

Il se forme en outre, comme produit secondaire, une substance pulvérulente, fusible à 217-218°.

Une dissolution de soude, dans l'alcool méthylique, engendre le *dérivé méthylé* correspondant, fusible à 73-74°.

Ces deux dérivés, chauffés à 100°, avec 10 fois leur poids d'acide nitrique fumant, reproduisent l'homo-o-phtalide,

A 150°, avec un courant de gaz chlorhydrique, ils donnent l'*oxychloro-isoquinoléine,* corps fusible à 218°, identique avec le produit secondaire signalé plus haut, et dont le *dérivé méthylé*, fusible à 111°, est isomérique avec le corps fondant à 73° (G.).

PHÉNYLISOQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{11}Az = C^{12}H^{4}(C^{18}H^{7}Az)$.
Atom. . . $C^{15}H^{11}Az = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} CH : C(C^{6}H^{5}) \\ \qquad\quad | \\ CH : Az. \end{array} \right.$

Elle cristallise dans l'alcool étendu en prismes aplatis, incolores, fusibles vers 100° (Gabriel indique 99-100° pour le produit retiré du phtalimide, et 103-105° pour celui qui dérive de l'isobenzolphtalimidine).

Le *chlorhydrate* est peu soluble dans l'eau. Son soluté, décomposé par l'ammoniaque, laisse déposer la base sous forme de petits cristaux ou de croûtes cristallines.

Le *chloroplatinate* est en petites aiguilles, solubles dans un grand excès d'eau bouillante.

Phénylchloro-nitro-isoquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{9}Cl(AzO^{4})Az$.
Atom. . . $C^{15}H^{9}Cl(AzO^{2})Az = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} C(AzO^{2}) : C.C^{6}H^{5} \\ \qquad\qquad\quad | \\ C\,Cl \;-\; Az. \end{array} \right.$

Dérivé qu'on obtient en chauffant la nitrobenzolphtalimidine avec trois fois son poids d'oxychlorure de phosphore.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles prismatiques, fusibles à 154-156°, solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, moins facilement dans l'éther et le sulfure de carbone. Chauffée graduellement, elle répand une odeur qui rappelle celle du musc.

Phénylamido-isoquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{12}Az^2 = C^{30}H^{10}(AzH^2)Az$.
Atom. . . $C^{15}H^{12}Az^2 = C^6H^4 \begin{cases} C(AzH^2) : C.C^6H^5 \\ CH - Az. \end{cases}$

On chauffe le composé précédent avec une partie de phosphore rouge et 5 parties d'acide iodhydrique ; l'iodhydrate, qui prend naissance, est décomposé par l'ammoniaque.

La phényl-amido-isoquinoléine cristallise en faisceaux d'aiguilles légèrement jaunes, qui fondent au-dessous de 100°.

Le *chlorhydrate* est en aiguilles aplaties.

Le *chloroplatinate* est sous forme d'aiguilles rouge orangé.

Phényl-oxéthyl-isoquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{15}AzO^2 = C^4H^4(C^{30}H^{11}AzO^2)$.
Atom. . . $C^{17}H^{15}AzO = C^6H^4 \begin{cases} CH : C.C^6H^5. \\ C(OC^2H^5)Az. \end{cases}$

Elle se dépose en aiguilles incolores, fusibles à 45-46°, quand on fait réagir à la température de 100°, pendant trente heures, 0,4 de sodium et 20 centimètres cubes d'alcool sur 15 grammes de phénylisochloroquinoléine, fusible à 78°.

Base faible, dont le chlorhydrate se dépose en fines aiguilles dans un excès d'acide et se décompose sous l'influence de l'eau.

Le *chloroplatinate* est en petits cristaux granuleux, rougeâtres (Gabriel).

II

BASES $C^{20}H^9Az$.

I. LÉPIDINES.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9Az$.
Atom. . . $C^{10}H^9Az = C^6H^4.C^3H^2(CH^3)Az$.

Greville Williams a donné le nom de *lépidine* à une base contenue dans la

quinoléine brute, qui résulte de l'action de la potasse caustique sur plusieurs alcaloïdes, notamment sur la cinchonine. On l'isole par un grand nombre de distillations fractionnées, dans la partie bouillant au-dessus de 200°, de manière à recueillir ce qui passe à 265-270° (non corr.); on achève la purification en passant par le chloroplatinate. Williams admet dans les huiles lourdes du goudron de houille l'existence d'une base isomérique, l'*iridoline*.

Œschner de Coninck a étudié les produits qu'on retire de la quinoléine brute, provenant de la cinchonine et de la brucine, passant à 255-260°, 260-266, 266-272°.

Le premier présente un point d'arrêt marqué à 257-259° : il est maximum dans celui qui provient de la brucine, minimum dans celui de la cinchonine ; il ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant.

Le second présente un point d'arrêt à 269-270°, maximum avec celui qui dérive de la cinchonine, minimum avec celui de la brucine. Il se solidifie dans un mélange de glace et de sel marin. Dans les deux cas, la composition du liquide est celle de la lépidine.

Il est donc probable qu'il existe des lépidines isomériques dans les quinoléines brutes dérivées de la cinchonine et de la brucine, celle dont le point d'ébullition est le moins élevé étant identique avec l'iridoline du goudron de houille. Toutefois, de nouvelles recherches sont nécessaires pour établir définitivement l'existence de cette dernière base.

La lépidine, dérivée de la cinchonine, est un liquide oléagineux, qui bout à 266-271° (W.), à 256-258° (Dorp et Hoogewerf).

La densité de vapeur a été trouvée égale à 5,14 (théorie : 4,85). Oxydée par le permanganate de potassium, elle donne les acides méthylpyridine-dicarbonique et α-pyridine-tricarbonique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{9}Az.HCl,$$

est en petites aiguilles incolores, qui ne fondent pas encore à 100° (W.). Il donne avec le chlorure de cadmium une combinaison cristallisée.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{9}Az.HCl.PtCl^{2}+H^{2}O^{2},$$

cristallise en belles aiguilles d'un rouge orangé, insolubles dans l'alcool (D. et H.).

Le *sulfate acide*,

$$(C^{20}H^{9}Az)^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

cristallise en aiguilles (D. et H.).

Le *chromate*,

$$C^{20}H^{9}Az.HCr^{2}O^{7},$$

se précipite lorsqu'on neutralise la base libre avec une solution étendue d'acide chromique. Le précipité se dissout dans l'eau bouillante et se dépose, par le refroidissement, sous forme de belles aiguilles jaune d'or (W.). Il brunit à la lumière et commence à se décomposer vers 100° (D. et H.).

L'*argentonitrate*,

$$(C^{20}H^9Az)^2.AzO^6Ag,$$

qui se prépare avec le nitrate d'argent, cristallise en aiguilles incolores, fondant déjà à la température du bain-marie.

Chauffée avec le chlorure de zinc et l'aldéhyle benzoïque, la lépidine, dérivée de la cinchonine, fournit une base solide, fusible à 92°, ayant pour formule $C^{34}H^{15}Az$:

$$C^{20}H^9Az + C^{14}H^6O^2 = H^2O^2 + C^{34}H^{15}Az.$$

Cette base est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther. Elle est sous forme de cristaux volumineux, d'une grande beauté (Döbner et Miller).

Dilépidine.

Formules { Équiv. . . $(C^{20}H^9Az)^2$ (?).
Atom. . . $C^{20}H^{18}Az^2$.

Ce produit de polymérisation a été préparé par Greville Williams en chauffant la lépidine avec le sodium, ou mieux avec l'amalgame de sodium à 10 %, suivant la méthode indiquée par Anderson pour les bases pyridiques.

Masse solide, cristalline, dont l'*azotate*,

$$C^{40}H^{18}Az^2.AzO^6H,$$

se présente sous forme de cristaux rouges.

Weidel ayant démontré que la diquinoléine a pour formule $(C^{18}H^6Az)^2$, et non $(C^{18}H^7Az)^2$, il est probable que la polymérisation de la lépidine s'effectue de la même manière et que la dilépidine a pour formule $(C^{20}H^8Az)^2$.

Nitrolépidine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^8(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^{10}H^8(AzO^4)Az$.

Lorsqu'on attaque la lépidine par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, il se fait de la mononitrolépidine, mais ce dérivé est ordinairement accompagné d'un peu de nitroquinoléine (Kœnigs).

Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, cette nitrolépidine fournit l'*amidolépidine,*

$$C^{20}H^{8}(AzH^{2})Az.$$

Cette base cristalline fond à 71-74° et distille avec la vapeur d'eau; son soluté aqueux est troublé par la soude, et sa solution sulfurique est colorée en rouge par le dichromate de potassium.

Acide α-lépidine-carboné.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{22}H^{9}AzO^{4}=C^{2}O^{4}(C^{20}H^{9}Az).\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{11}H^{9}AzO^{2}.\end{cases}$$

L'o-amidobenzaldéhyde, $C^{14}H^{5}(AzH^{2})O^{2}$, réagit sur une solution alcaline d'éther éthylacétique pour engendrer l'éther éthylique d'un acide α-lépidine-monocarboné :

$$C^{14}H^{5}(AzH^{2})O^{2}+C^{4}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6})=2H^{2}O^{2}+C^{4}H^{4}(C^{22}H^{9}AzO^{4}).$$

Cet éther, qui fond à 71°, est insoluble dans l'eau, soluble dans les autres dissolvants; il distille à une haute température, sans décomposition.

Il jouit de propriétés basiques, car il s'unit aux acides minéraux et donne un chloroplatinate,

$$C^{26}H^{13}AzO^{4}.HCl.PtCl^{2}+H^{2}O^{2}.$$

Chauffé au bain-marie avec de la soude alcoolique, ou à 120° avec de l'acide chlorhydrique, il est saponifié et fournit l'acide α-lépidine-carbonique.

Cet acide est peu soluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles larges, incolores. La chaleur le décompose en lépidine et gaz carbonique:

$$C^{22}H^{9}AzO^{4}=C^{2}O^{4}+C^{20}H^{9}Az.$$

Il forme un *chlorhydrate* et un *chloroplatinate* (Friedländer et Göhring).

Iodure d'isoamyl-lépidylammonium.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{20}H^{9}Az.C^{10}H^{11}I.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{10}H^{9}Az.C^{5}H^{11}I.\end{cases}$$

On l'obtient en chauffant à 100° la lépidine avec l'iodure d'amyle. Il est en petits cristaux, peu solubles dans l'eau. Chauffé avec de la potasse ou de l'ammoniaque, il ne se transforme pas en isoamyl-lépidine, mais en une belle matière colorante bleue, l'*iodure de pélamine* (Williams). Cette substance, qui forme une partie de la *cyanine commerciale* (voy. *Quinoléine-iodocyanine*), dérive de la

condensation de deux molécules d'iodure, avec élimination d'une molécule d'acide iodhydrique :

$$2C^{30}H^{20}AzI + KOHO = KI + H^2O^2 + C^{60}H^{39}Az^2I.$$

Cette matière colorante, appelée *cyanine*, cristallise en prismes d'un gris métallique, à peine solubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, qui se colore en bleu. Chauffée graduellement, elle fond en un liquide bleu, qui se décompose à une température plus élevée en amylène, lépidine et iodure isoamylique :

$$C^{60}H^{39}Az^2I = C^{10}H^{10} + 2C^{20}H^9Az + C^{10}H^{11}Az.$$

Traitée par l'oxyde d'argent, elle fournit la base libre, masse cristalline d'un bleu sombre, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les solutés bleus de cyanine sont décolorés par les acides, mais la couleur reparaît sous l'influence des alcalis, comme dans les essais alcalimétriques.

Le *chlorure*,

$$C^{60}H^{39}Az^2Cl,$$

est en prismes, à éclat métallique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{60}H^{39}Az^2Cl.HCl,$$

cristallise également en aiguilles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{60}H^{40}Az^2Cl^2.Pt^2Cl^4,$$

est en cristaux rhomboïdaux, peu solubles dans l'eau.

L'*iodhydrate*,

$$C^{60}H^{39}Az^2I.HI,$$

cristallise en aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau ; il perd son acide par ébullition dans l'eau ou dans l'alcool, pour régénérer la cyanine.

Lépamine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{40}H^{32}Az^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{20}H^{32}Az^2 = Az^2 \begin{cases} C^{10}H^9 \\ (C^5H^{11})^2 \\ H. \end{cases} \end{cases}$$

Syn. : *Diamyl-lépidyldiamine.*

L'iodure de pélamine n'est pas le seul corps qui résulte de l'action de l'iodure d'amyle sur la lépidine. Lorsqu'on prolonge la réaction, il se forme une masse brune, sirupeuse, qui se solidifie par le refroidissement; après plusieurs lavages pour enlever l'iodure d'amyl-lépidylammonium, il reste un résidu insoluble, qui fournit par ébullition avec la potasse une base huileuse, véritable diamine à laquelle on a donné le nom de lépamine.

La lépamine bout à 275°; son odeur rappelle celle des amines amyliques, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 10,4 (Théorie : 10,3). Elle contient les éléments de la diamylamine et de la lépidine :

$$(C^{10}H^{10})^2AzH^3 + C^{20}H^9Az = C^{40}H^{32}Az^2.$$

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration rouge, et l'eau précipite un liquide huileux de cette dissolution.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{32}Az^2.2HCl,$$

est peu soluble dans l'eau et fond au-dessus de 100°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{40}H^{32}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un précipité jaune, gluant, soluble dans l'alcool.

Le *chloraurate* est un précipité brun chocolat, difficilement cristallisable, et dont la couleur vire lentement au vert.

L'*éthyl-lépamine* se prépare en chauffant en vase clos l'iodure d'éthyle avec la lépamine, ce qui fournit un liquide sirupeux, qu'on distille avec de la potasse.

Base volatile, dont le chlorhydrate, qui n'a pas été analysé, cristallise plus difficilement que celui de la lépamine.

L'*iodure de méthyl-lépidylammonium*,

$$C^{20}H^9Az.C^2H^3I,$$

qu'on obtient avec l'iodure de méthyle et la lépidine, est un sel qui cristallise au contraire facilement.

L'*iridoline*, d'après William Greville, bout à 252-237; sa densité à 15° est égale à 1,072.

Elle fournit un dérivé analogue à l'iodure d'amyl-lépidylammonium; mais cette substance ne produit pas de matière colorante.

II. β-MÉTHYLQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9Az$.
Atom. . . $C^{10}H^9Az = C^6H^4 \begin{cases} Az : CH \\ \quad\quad | \\ CH : C.CH^3. \end{cases}$

La réaction de l'aniline sur l'aldéhyde propionique fournit une éthyl-β-méthylquinoléine, que l'acide chromique transforme en acide β-méthylquinoléine-carboné,

$$C^{22}H^9AzO^4,$$

en atomes

$$C^6H^4 \begin{cases} Az : CO^2H \\ \quad\quad | \\ CH : C.CH^3. \end{cases}$$

Cet acide, qui cristallise en croûtes cristallines fusibles à 143°, perd une molécule d'acide carbonique à 160°, ou lorsqu'on le chauffe avec de la chaux.

Il reste une méthylquinoléine, bouillant à 250°, donnant des sels cristallisables et se combinant avec les iodures alcooliques (Dœbner et Miller).

Oxydée par l'acide chromique, la β-méthylquinoléine se convertit en acide β-quinoléine carbonique, $C^{20}H^7AzO^4$, en atomes

$$C^{10}H^7AzO^2 = C^6H^4 \begin{cases} Az : CH \\ \quad\quad | \\ CH : C.CO.OH. \end{cases}$$

α-PHÉNYL-β-MÉTHYLQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}Az = C^{12}H^4(C^{20}H^9Az^3)$.
Atom. . . $C^{16}H^{13}Az = C^9H^5(C^6H^5)(CH^3)Az$.

On commence par préparer l'α-méthylcinnamylaldéhyde, $C^{20}H^{10}O^2$, en abandonnant pendant 24 heures un mélange de 100 parties de benzaldéhyde dissoute dans 6 litres d'eau, 58 parties de propionaldéhyde et 70 parties de lessive de soude à 10 %. Il se sépare un liquide huileux, qu'on dissout dans l'éther, puis qu'on distille à 150°, sous une pression de 100 millimètres :

$$C^{14}H^6O^2 + C^6H^6O^2 = H^2O^2 + C^{20}H^{10}O^2.$$

On chauffe alors à 200°, pendant 4 heures, 40 parties de cinnamylaldéhyde, 25 parties d'aniline et 25 parties d'acide chlorhydrique concentré. La masse jaune obtenue est dissoute dans l'acide chlorhydrique, précipitée par l'eau et reprise par l'éther ; on distille, de manière à recueillir ce qui passe au-dessus de 250°, et, finalement, on fait recristalliser dans l'éther de pétrole.

L'*α-phényl-β-méthylquinoléine* est en cristaux fusibles à 52-53°, appartenant au système rhombique. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, elle passe à la distillation au-dessus de 300°. C'est un isomère de la flavoline de Rudolph et Fischer, ainsi que de la γ-phénylquinaldine de Geigy et Kœnigs.

Le *chloroplatinate* cristallise en paillettes rougeâtres.

Le *picrate* est en grandes tables jaunes, fusibles à 200°, peu solubles dans l'alcool.

Le *chromate* cristallise en longs prismes rouges.

Un *produit secondaire* prend naissance dans la préparation précédente. On l'obtient en agitant avec l'éther le produit brut de la réaction ; on évapore, on dissout le résidu dans les alcalis et on précipite par le sel marin.

Il cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool en fines aiguilles, dont le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{38}H^{17}Az.HCl.PtCl^2.$$

Un corps analogue se forme dans la préparation de l'α-phénylquinoléine.

M-nitro-α-phényl-β-méthylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{12}(AzO^4)Az.$
{ Atom. . . $C^{16}H^{12}(AzO^2)Az = C^9H^4(AzO^2).C^9H^5Az.CH^3.$

On prépare d'abord la m-nitro-α-méthylcinnamylaldéhyde au moyen de 100 parties de nitrobenzaldéhyde dissous dans 2 litres d'alcool et 4 litres d'eau, 40 parties de propionaldéhyde et 70 parties de lessive de soude à 10 %. Le dérivé cristallise dans l'alcool en beaux prismes, fusibles à 83°.

50 grammes de nitro-α-méthylcinnamylaldéhyde, additionnés de 40 grammes d'aniline et 50 grammes d'acide chlorhydrique concentré, sont chauffés pendant 5 heures à 170-180°. La masse fondue, dissoute dans l'alcool, puis étendue d'eau pour précipiter une matière goudronneuse, est neutralisée par la soude et reprise par l'éther. Ce traitement est répété avec le sirop épais obtenu, en acidifiant d'abord par l'acide sulfurique. Le rendement est faible.

La base nitrée cristallise en paillettes fusibles à 145°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{12}(AzO^4)Az.HCl,$$

se dépose dans l'acide chlorhydrique étendu en petits prismes groupés.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{12}(AzO^4)Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en longues aiguilles.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, cette base nitrée donne une base diacide, ayant pour formule

$$C^{22}H^{14}Az^{2}.$$

III. QUINALDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{9}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{9}Az = C^{6}H^{4} \langle \begin{matrix} Az : C.CH^{3} \\ | \\ CH : CH. \end{matrix}$

$$(Az : CH^{3} = 1 : 2).$$

Syn. : *α-méthylquinoléine.*

Döbner et Milher ont donné le nom de *quinaldine* à une base de synthèse qui paraît être, comme la lépidine, une méthylquinoléine.

On fait un mélange de 30 parties de glycol, 14 parties d'aniline, 14 parties de nitrobenzine et 38 parties d'acide sulfurique concentré ; on chauffe graduellement ; vers 180°, il s'établit une vive réaction ; on cesse de chauffer, et, une fois la réaction calmée, on maintient le mélange en ébullition pendant 6 heures environ. On reprend par l'eau le produit brut et on y fait passer un courant de vapeur d'eau pour enlever la nitrobenzine. On sursature par une lessive concentrée de soude, on entraîne la base dans un courant de vapeur d'eau et on l'extrait finalement au moyen de l'éther :

$$C^{12}H^{7}Az + 2C^{4}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2} + O^{2} = 5H^{2}O^{2} + C^{20}H^{9}Az.$$

On arrive plus facilement au même but en chauffant un mélange formé de 40 parties d'aniline, 80 parties de paraldéhyde, 45 parties de nitrobenzine, 100 parties d'acide sulfurique cencentré.

On peut plus simplement encore chauffer au bain-marie, pendant quelques heures, un mélange formé de 3 parties de paraldéhyde, 2 parties d'aniline et 4 parties d'acide chlorhydrique :

$$C^{12}H^{7}Az + 2C^{4}H^{4}O^{2} = 2H^{2}O^{2} + H^{2} + C^{20}H^{9}Az.$$

Dans cette réaction, il se forme, sans doute, d'abord de l'alcool, car ce corps donne de la quinaldine lorsqu'on le chauffe avec de l'aniline et de l'acide chlorhydrique. Quant à l'hydrogène, il ne se dégage pas : il fournit des produits secondaires, dérivant par réduction de la base formée en premier lieu.

On observe encore la formation de la quinaldine lorsqu'on remplace l'aldéhyde par des dérivés qui peuvent en fournir, comme le glycol, l'acétal, l'acide lactique.

En réduisant l'o-nitrobenzylidène-acétone par le chlorure d'étain en solution chlorhydrique, Drewsen a obtenu une base liquide qu'il considère comme identique avec la quinaldine.

Enfin, Friedlander et Gohring préparent simplement l'α-méthylquinoléine en mélangeant des solutions aqueuses, rendues alcalines par la soude, d'acétone pure et d'o-amidobenzaldéhyde :

$$C^{14}H^{5}(AzH^{2})O^{2} + C^{6}H^{6}O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{20}H^{9}Az.$$

La nouvelle base, qui bout à 240°, est identique avec celle de Döbner et Miller.

La quinaldine possède une odeur qui rappelle celle de la quinoléine ; elle bout à 238-239°. C'est une base monoacide, dont les sels sont généralement solubles et bien cristallisés, comme le chlorhydrate, l'azotate, le sulfate et l'acétate.

Le *picrate*,

$$C^{20}H^{9}Az.C^{12}H^{5}(AzO^{4})^{5}O^{2},$$

est peu soluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool bouillant en cristaux jaune clair.

Le *bichromate*,

$$C^{20}H^{9}Az.HCr^{2}O^{7},$$

cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles orangées.

L'*iodométhylate de quinaldine*,

$$C^{20}H^{9}Az.C^{2}H^{3}I,$$

se prépare en chauffant à 100° la quinaldine avec l'iodure de méthyle.

Il cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles jaunes, fusibles à 195°, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Soumis à l'action de la potasse caustique, au contact de l'air, il fournit une matière colorante d'un rouge cramoisi.

Lorsqu'on oxyde à chaud la quinaldine par l'acide nitrique fumant, puis qu'on étend d'eau et qu'on fait bouillir pendant plusieurs heures, on obtient finalement une masse jaune, résineuse, cassante ; le résidu sec de la solution chlorhydrique de ce produit fournit avec l'eau bouillante des cristaux incolores, peu solubles à froid, paraissant constituer un acide *nitroquinoléine-carbonique*,

$$C^{20}H^{6}Az^{2}O^{8} = C^{20}H^{6}(AzO^{4})AzO^{4}.$$

L'oxydation par le permanganate de potassium donne un acide fusible à 184°, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, la benzine et l'éther, ayant pour formule

$$C^{18}H^{9}AzO^{6},$$

en atomes

$$C^{9}H^{9}AzO^{3} = C^{6}H^{4} \begin{cases} AzH.C^{2}H^{3}O \\ CO^{2}H. \end{cases}$$

Ce corps n'est autre chose que l'acide acétylanthranilique :

$$C^{18}H^{9}AzO^{6} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{7}AzO^{4}).$$

Il est accompagné d'acide anthranilique et d'acide oxalique.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de chromyle sur la quinaldine, préparée dans l'industrie des matières colorantes en fondant avec le chlorure de zinc un mélange d'aldéhyde et de chlorhydrate d'aniline, il se forme une petite quantité d'un composé

$$C^{26}H^{13}AzO^{2} + 3H^{2}O^{2},$$

qui cristallise en aiguilles fusibles à 73-74° et 101°,5, après le départ de l'eau de cristallisation. Einhorn envisage ce corps comme un dérivé d'une tétraméthylquinoléine, c'est-à-dire comme une *triméthylquinoléine-aldéhyde.*

NITRO ET AMIDOQUINALDINES.

Lorsqu'on traite une dissolution de quinaldine, dans l'acide acétique concentré, par un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant, il se forme deux dérivés mononitrés, les *ortho* et *métanitroquinaldines*. Pour opérer leur séparation, on verse dans l'eau le produit de la réaction, on neutralise aux deux tiers par la soude, pour séparer des matières résineuses ; on soumet le produit filtré à des précipitations fractionnées par la soude : l'o-nitroquinaldine, qui se précipite la première, forme environ le tiers du mélange.

L'*o-nitroquinaldine,*

$$C^{20}H^{8}(AzO^{4})Az,$$

cristallise en longues aiguilles, fusibles à 137°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *chlorhydrate,*

$$C^{20}H^{8}(AzO^{4})Az.HCl,$$

est sous forme de grands prismes à éclats vitreux, décomposables par l'eau.

Le *chloroplatinate,*

$$C^{20}H^{8}(AzO^{4})Az.HCl.PtCl^{2},$$

est en petites aiguilles, peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

L'*ortho-amidoquinaldine,*

$$C^{20}H^{8}(AzH^{2})Az,$$

se prépare en réduisant le dérivé nitré ci-dessus par l'étain et l'acide chlorhydrique, à la température de 50°. La réaction terminée, on précipite la base par la soude et on la distille dans un courant de vapeur d'eau.

Elle cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à 56°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne chaude.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.HCl,$$

cristallise en aiguilles jaune d'or, solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* est un précipité jaune, peu stable.

La *méta-nitroquinaldine*,

$$C^{20}H^8(AzO^4)Az,$$

cristallise en fines aiguilles, fusibles à 82°, très solubles dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^8(AzO^4)Az.HCl,$$

est sous forme de prismes, qui se dissolvent dans l'eau sans altération.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^8(AzO^4)Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en aiguilles.

La *m-amidoquinaldine*,

$$C^{20}H^8(AzH^2)Az,$$

se prépare comme son isomère ; on la précipite par la soude et on la fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Elle est en aiguilles ou en lamelles peu solubles dans l'éther, fort solubles dans l'alcool, la benzine et l'eau bouillante. Elle retient une molécule d'eau, qui se dégage à 100° ; la base anhydre fond alors à 104-105°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.HCl,$$

cristallise en aiguilles d'un rouge-cinabre (D. et M.).

Tétrahydroquinaldine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{20}H^{13}Az.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{10}H^{13}Az = C^6H^4 \begin{array}{l}\diagup AzH.CH.CH^3\\ \diagdown CH^2.CH^2.\end{array}\end{array}\right.$$

Lorsqu'on traite la quinaldine par le sodium ou par l'amalgame de sodium,

il se forme des produits complexes ; mais avec l'étain et l'acide chlorhydrique, il y a fixation d'hydrogène et production d'un tétrahydrure ; on sépare l'étain par l'hydrogène sulfuré, on neutralise avec un alcali et on agite avec de l'éther.

La tétrahydroquinaldine est une huile incolore, d'une odeur agréable, passant à la distillation à 246-248°, sous la pression de 0,709. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle se rapproche beaucoup de la tétrahydro-méthylquinoléine de Jackson.

Ses sels, qui sont solubles, sont cristallisables; leurs solutions se colorent en rouge par les oxydants, comme le chlorure ferrique, l'acide chromique, le ferricyanure de potassium, réaction qui n'appartient pas à la quinaldine.

Traitée par les iodures alcooliques, elle engendre des bases tertiaires.

La *méthylhydroquinaldine*,

$$C^2H^2(C^{20}H^{13}Az),$$

en atomes,

$$C^{10}H^{12}Az.CH^3 = C^6H^4 \begin{cases} Az(CH^3).CH.CH^3 \\ CH^2.CH^2. \end{cases}$$

est un liquide incolores, qui distille à 245-248°, sous la pression de 0,708.

Elle engendre, ainsi que ces congénères, par l'action du trichlorure de benzyle et du chlorure de zinc, des matières colorantes vertes, analogues au *vert de malachite ;* avec l'acide pthalique, il y a la production d'une matière jaune (Döbner et Miller).

ACIDES QUINALDINE-SULFONIQUES.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{20}H^9Az.S^2O^6. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{10}H^8Az.SO^3H. \end{cases}$$

D'après Döbner et Miller, lorsqu'on attaque la quinaldine par l'acide sulfurique, trois acides isomériques prennent naissance, les acides monosulfoniques β, *ortho* et *para*.

On chauffe, pendant quelques heures, au bain-marie, 1 partie de base avec 10 parties d'acide fumant, on verse le produit de la réaction dans 4 parties d'eau et on neutralise presque complètement par la soude ; l'acide β se dépose.

La solution filtrée, sursaturée par la soude, dépose d'abord du sulfate de soude ; on la concentre fortement et on l'acidule avec de l'acide sulfurique : l'acide *ortho* se précipite, tandis que l'acide *para*, beaucoup plus soluble, est extrait des eaux mères par concentration.

L'*acide β-quinaldine-sulfonique*, fort peu soluble dans l'eau froide, se présente sous forme de cristaux clinorhombiques, à éclat adamatin. La plupart de ses sels sont cristallisés. La potasse fondante le transforme en *β-oxyquinaldine*.

L'*acide ortho* constitue des prismes tricliniques qui fournissent, par fusion avec la potasse, l'*o-oxyquinaldine*.

L'*acide para*, très soluble dans l'eau, se prépare encore en chauffant au bain-marie un mélange d'acide sulfanilique, de paraldéhyde et d'acide chlorhydrique. Il cristallise en prismes clinorhombiques, que la potasse en fusion convertit en *p-oxyquinaldine*.

OXYQUINALDINES.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{20}H^{9}AzO^{2}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{10}H^{9}AzO = C^{10}H^{8}Az.(OH). \end{cases}$$

On les obtient, comme on vient de le voir, en fondant avec la potasse caustique les acides quinaldine-sulfonés :

$$C^{20}H^{9}Az.S^{2}O^{6} + KHO^{2} = S^{2}KHO^{6} + C^{20}H^{9}AzO^{2}.$$

On peut aussi les préparer synthétiquement au moyen de l'aldéhyde, de l'acide chlorhydrique et des amidophénols correspondants :

$$C^{12}H^{5}(AzH^{2})O^{2} + 2C^{4}H^{4}O^{2} = 2H^{2}O^{2} + H^{2} + C^{20}H^{9}AzO^{2}.$$

1° L'*o-oxyquinaldine*, en atomes,

$$C^{6}H^{3}(OH) \left\langle \begin{array}{l} Az : C(CH^{3}) \\ \quad\quad\;\; | \\ CH : CH, \end{array} \right.$$

prend naissance lorsqu'on chauffe, pendant quelques heures au bain-marie, 200 parties d'o-amidophénol avec autant de paraldéhyde et 150 parties d'acide chlorhydrique. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on sursature par le carbonate de sodium et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Elle cristallise en prismes fusibles à 74°, bouillant à 266-267°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine.

Le chlorhydrate, l'azotate et le sulfate sont très solubles dans l'eau ; le chromate est peu stable.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{9}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

est sous forme d'aiguilles jaune-clair, peu solubles dans l'eau.

Lorsqu'on traite la base par réduction, au moyen du mélange d'étain et acide chlorhydrique, on obtient *la tétrahydro-o-oxyquinaldine*,

$$C^{20}H^{13}AzO^{2},$$

corps liquide, bouillant à 278-282°.

L'*o-méthyl-oxyquinaldine*,

$$C^2H^2(C^{20}H^9AzO^2),$$

en atomes,

$$C^{10}H^8Az.OCH^3,$$

s'obtient en chauffant au bain-marie 2 parties d'o-anisidine avec 3 parties de paraldéhyde et 4 parties d'acide chlorhydrique; on ajoute de l'eau, on précipite par la soude et on reprend par l'éther.

Elle est en beaux cristaux incolores, fusibles à 125°, peu solubles dans l'ea fort solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine bouillante. Elle bout à 282°.

Son chlorhydrate, son azotate et son sulfate sont très solubles dans l'eau.

Le chromate cristallise en aiguilles orangées.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}AzO^2.HCl.PtCl^2,$$

constitue des aiguilles jaune clair, peu solubles.

Le *tétrahydrure*, *tétrahydro-o-méthoxyquinaldine*,

$$C^2H^2(C^{20}H^{13}AzO^2),$$

se prépare en réduisant à chaud l'o-méthoxyquinaldine par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Liquide altérable, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Son chlorhydrate, qui est très soluble, se sublime, vers 150°, en aiguilles qui ont pour formule

$$C^{22}H^{15}AzO^2.HCl.$$

Chauffé à 100° avec de l'iodure de méthyle, ce tétrahydrure se transforme en une base tertiaire

$$C^2H^2(C^{22}H^{15}AzO^2),$$

liquide incolore, bouillant à 260-262°, dont le chlorhydrate est en cristaux incolores, et dont le chloroplatinate,

$$C^{24}H^{17}AzO^2.HCl.PtCl^2,$$

est sous forme de cristaux jaunes, aiguillés.

2° La *p-oxyquinaldine* se prépare comme son isomère *ortho*.

Elle est en cristaux fusibles à 213°, fort peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^9AzO^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est en aiguilles jaunes, qui perdent à 100° leur eau de cristallisation.

3° La β-*oxyquinaldine* se prépare en fondant l'acide β-quinaldine-sulfonique avec 5 fois son poids de potasse caustique.

Elle est sous forme de lamelles argentines, fusibles à 232-233°, à peine solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^9AzO^2.HCl + 2H^2O^2,$$

cristallise en longues aiguilles jaune citron. Il en est de même du sulfate.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^9AzO^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est en petites aiguilles jaunes, qui ne perdent pas encore à 100° leur eau de cristallisation (D. et M.).

Méthylquinaldines.

Elles ont été préparées par Döbner et Miller en chauffant les trois toluidines avec la paraldéhyde, en présence de l'acide chlorhydrique.

O-méthylquinaldine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}Az = C^{20}H^8(C^2H^3)Az.$
Atom. . . $C^{11}H^{11}Az = CH^3.C^{10}H^8Az.$

Liquide incolore, bouillant à 252°, brunissant à l'air et à la lumière. Cette base, qui est peu soluble dans l'eau, distille dans un courant de vapeur.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en aiguilles jaune clair, peu solubles.

Le *chromate* cristallise en aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau.
Les autres sels sont généralement solubles.

L'*hydro-o-méthylquinaldine*,

$$C^{20}H^{12}(C^2H^3)Az,$$

se forme au moyen de la méthylquinaldine et du mélange d'étain et d'acide chlorhydrique.

Liquide incolore, doué d'une odeur agréable, bouillant à 260-262°, dont les sels sont colorés en rouge par le perchlorure de fer.

Le *chlorhydrate*, qui cristallise en aiguilles, est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le *chloroplatinate* est en petites aiguilles brunes, en groupes concentriques.

Le *dérivé méthylé* a pour formule

$$C^2H^2[C^{20}H^{12}(C^2H^3)Az].$$

P-méthylquinaldine.

Cette base est en grands prismes incolores, fusibles à 60°, distillant sans décomposition à 266-267°; son odeur rappelle celle de l'anis. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Le *chloroplatinate* est en fines aiguilles, incolores.

Le *chromate* cristallise en longues aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau froide.

L'*hydro-p-méthylquinaldine*,

$$C^2H^2(C^{20}H^{13}Az),$$

est un liquide incolore, bouillant à 267°, dont les sels sont colorés en rouge par le perchlorure de fer.

P-méthyl-quino-phtalone.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots & C^{38}H^{13}AzO^4.\\ \text{Atom.} \ldots & C^{19}H^{13}AzO^2 = CH^3.C^9H^5Az.CH\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4.\end{cases}$$

Jacobsen et Keimer ont donné le nom de phtalones aux corps qui résultent de l'action de l'anhydride phtalique sur les quinoléines et les pyridines méthylées.

Le *quino-phtalone* constitue le *jaune de quinoléine*.

Ces dérivés sont facilement oxydables. Il suffit, par exemple, de chauffer légèrement le jaune de quinoléine avec de l'acide azotique, d'une densité de 1,20, pour observer un dégagement abondant de vapeurs nitreuses. La matière colorante se dissout, puis se scinde en acide phtalique et en un acide azoté, fusible à 157°, constituant sans doute un acide quinoléique-monocarboné.

On chauffe à 200° un mélange de p-méthyl-quinaldine, d'anhydride phtalique et de chlorure de zinc.

Il fond à 50° et bout à 259-261°. En faisant bouillir la masse avec de l'acide chlorhydrique, il reste une poudre jaune qui après purification dans l'alcool, se présente sous forme de longues aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 203°. Ce corps teint la laine en jaune, comme le jaune de quinoléine.

M-méthylquinaldine.

Aiguilles incolores, fondant à 61°, bouillant à 264-265°. Elle forme avec les acides des sels solubles.

Le *chromate*,

$$C^{20}H^{11}Az.HCr^2O^7,$$

cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles orangées (D. et M.).

DIMÉTHYLQUINALDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{13}Az = (C^2H^2)^2(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{13}Az = C^{10}H^7(CH^3)^2Az$.

Elle a été préparée par Berend en faisant réagir, d'après la méthode de Döbner et Miller, le paraldéhyde sur la xylidine dérivée de l'o-xylène.

Base solide, fusible à 79-80°, à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

TRIMÉTHYLQUINALDINE.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^3(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^6Az(CH^3)^3$.

Döbner et Miller ont préparé ce dérivé, en chauffant à 100-110°, 1 partie de cumidine, fusible à 63°, avec 1 partie de paraldéhyde et 2 parties d'acide chlorhydrique.

Masse cristalline, fondant vers 20°, bouillant à 297-300°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chromate*,

$$C^{26}H^{15}Az.HCl.HCr^2O^7,$$

cristallise en longues aiguilles jaune d'or.

NAPHTOQUINALDINES.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{11}Az = C^{10}H^{6} \left\langle \begin{array}{l} Az : C(CH^{3}) \\ CH : CH. \end{array} \right.$

Bases obtenues par Döbner et Miller en faisant réagir à 100-110° l'acide chlorhydrique sur un mélange de paraldéhyde et de naphtylamine.

L'*α-naphtoquinaldine*, préparée avec l'α-naphtylamine, est un liquide lourd, qui bout au-dessus de 300°.

Le chlorhydrate, l'azotate et le sulfate se dissolvent dans l'eau, avec une fluorescence bleue.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles.

Le *chromate*,

$$C^{28}H^{11}Az.HCr^{2}O^{7},$$

est en cristaux jaunes, qui se décomposent partiellement à 100°.

La *β-naphtoquinaldine* se prépare, comme son isomère, au moyen de la β-naphtylamine.

Elle est en grandes aiguilles incolores, fusibles à 82°, bouillant sans altération au-dessus de 300°. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

constitue de petites aiguilles jaunes, qui se déshydratent à 100°.

Le *chromate* est également en petites aiguilles jaunes, qui commencent à s'altérer vers 100°.

Homologues de la quinaldine.

1° *α-éthyl-β-méthylquinoléine*.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{13}Az = C^{4}H^{4}(C^{20}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{13}Az = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{array}{l} Az : C.C^{2}H^{5} \\ CH : C.CH^{3}. \end{array} \right.$

On chauffe pendant trois heures, au bain-marie, 1 molécule d'aniline, dissoute dans 2 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, avec deux molécules d'aldéhyde propionique; on verse dans l'eau le produit de la réaction; on précipite par la potasse, on reprend par l'éther; celui-ci, à l'évaporation, laisse un résidu qu'on soumet à la distillation fractionnée. La fraction qui passe à 260-280° cristallise par le refroidissement; on la purifie par des cristallisations répétées. La réaction, qui lui donne naissance, est exprimée par l'équation suivante :

$$2C^6H^6O^2 + C^{12}H^7Az + O^2 = 3H^2O^2 + C^{24}H^{15}Az.$$

Elle cristallise en beaux prismes clinorhombiques, fusibles à 56°, distillant à 268-269°, sous la pression de 0,711.

Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther.

Le *chlorohydrate*, ainsi que le *sulfate*, cristallise en petits prismes incolores.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{15}AzHCl.PtCl^2,$$

est en petites aiguilles jaunes, clinorhombiques.

Le *picrate*,

$$C^{24}H^{15}Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

se présente sous forme de cristaux jaunes, peu solubles.

Le *chromate*,

$$C^{24}H^{15}Az.HCr^2O^7,$$

est en petits cristaux foncés.

L'*iodométhylate*,

$$C^{24}H^{15}Az.C^2H^3I,$$

s'obtient directement par l'union des deux composants. Il est en aiguilles jaune citron, insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud. Il fond à 196°, mais en se décomposant partiellement.

L'*acide méthylquinoléine-carbonique*,

$$[C^{22}H^9AzO^4],$$

se prépare en oxydant l'α-éthyl-β-méthylquinoléine par l'acide chromique, en présence de l'acide sulfurique :

$$C^{24}H^{15}Az + 6O^2 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{22}H^9AzO^4.$$

Il est en cristaux incolores, fusibles à 140°.

Distillé avec de la chaux sodée, il fournit une *méthylquinoléine*, qui distille vers 250°, la β-*méthylquinoléine* :

$$C^{22}H^9AzO^4 = C^2O^4 + C^{20}H^9Az.$$

Le *tétrahydrure*,

$$C^{24}H^{13}Az + 2H^2 = C^{24}H^{17}Az,$$

prend naissance lorsqu'on attaque la base à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Base liquide, incolore, bouillant à 260-262°, sous la pression de 0,718. Elle est accompagnée *de propylaniline*,

$$C^6H^6(C^{12}H^7Az),$$

liquide bouillant à 214-216° (Döbner et Miller).

2° α-*éthyl*-β-*méthyl*-*p*-*tolylquinoléine*.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{15}Az = C^9H^4Az(C^2H^5)(CH^3)^2$ [1 : 4].

A un mélange de 50 parties de p-toluidine et de 90 parties d'acide chlorhydrique fortement refroidi, on ajoute 60 parties de propylaldéhyde; la réaction, qui commence à froid, est achevée au bain-marie. On étend d'eau, on précipite par la potasse, on enlève l'excès de toluidine par l'acide chlorhydrique et le nitrite de potassium, puis on distille.

Par cristallisation dans l'éther de pétrole, la base se présente sous forme de beaux cristaux blancs, rayonnés, orthorhombiques, fusibles à 54°. Elle bout à 287-288°, sous la pression de 120 millimètres (Kurt Harz).

Elle forme des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*, le *sulfate*, le *nitrate* sont facilement solubles dans l'eau. Il en est de même du *bromohydrate*, qui cristallise en aiguilles soyeuses.

L'*iodhydrate* ne se dissout bien que dans l'eau chaude. Il brunit à l'air.

Le *picrate* fond à 177° ; l'*iodométhylate*, à 218° ; l'*iodéthylate*, à 112-114°.

Réduit à chaud par l'étain et l'acide chlorhydrique, la base se transforme en une *tétrahydrobase*, $C^{26}H^{19}Az$, liquide bouillant à 285-286°, difficilement soluble dans les acides minéraux.

Le *dérivé nitrosé* de cette hydrobase,

$$C^{26}H^{18}(AzO^2)Az,$$

se prépare en additionnant de nitrite alcalin une dissolution chlorhydrique. Il

devient cristallin à la longue, donne avec le phénol et l'acide sulfurique une coloration d'un blanc verdâtre. Son *dérivé méthylique* est un liquide huileux, bouillant à 275-280°.

Une dissolution sulfocarbonique d'α-éthyl-p-tolylquinoléine donne avec le brome un produit d'addition qui cristallise en aiguilles jaunes, fondant à 90-91°. Ce produit d'addition, sans doute un dibromure, reproduit son générateur à l'ébullition, sous l'influence d'une lessive alcaline ou même de l'eau pure. Chauffé à 130°, il engendre un produit de substitution dibromé, $C^{26}H^{15}Br^2Az$, qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 143-144°.

Le *dérivé sulfoconjugué* se prépare avec l'acide sulfurique fumant. Précipité de sa solution aqueuse par l'alcool, il cristallise, dans une solution concentrée, en prismes appartenant au système rhombique, qui ne fondent pas encore à 290°. Les sels de baryum et de plomb se déposent sous forme d'aiguilles facilement solubles dans l'eau.

La fusion de cet acide sulfoné, avec six fois son poids de potasse caustique, fournit un *dérivé hydroxylé*,

$$C^{26}H^{15}AzO^2,$$

qui se présente sous forme de cristaux incolores, fusibles à 45°, bouillant à 312-316°.

Le *dérivé mononitré*,

$$C^{26}H^{14}(AzO^4)Az,$$

se prépare au moyen d'un mélange refroidi d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés.

Il cristallise dans le chloroforme en gros cristaux tricliniques, fusibles à 109°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{14}(AzO^4)Az.HCl,$$

est en cristaux arborescents, facilement solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{14}(AzO^4)Az.HCl.Pt^2Cl^2 + H^2O^2,$$

est sous forme de cristaux jaunâtres, qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation.

Lorsqu'on fait réagir la base sur le mélange nitro-sulfurique, à la température ordinaire, c'est un *dérivé dinitré* qui prend naissance.

Le *dérivé amidé*,

$$C^{26}H^{14}(AzH^2)Az,$$

s'obtient en réduisant la base mononitrée au moyen du chlorure stanneux, en solution acide.

Il fond à 148-149°.

Le *chlorhydrate* se transforme à 100° en un sel acide ayant pour formule

$$2C^{26}H^{14}(AzH^2)Az.3HCl.$$

Lorsqu'on fait bouillir la base pendant dix heures avec le mélange chromique, il y a formation d'un acide monocarboné,

$$C^{26}H^{13}AzO^4 + H^2O^2,$$

qu'on purifie en passant par le sel de cuivre. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool surtout à chaud; il se dépose par le refroidissement en cristaux fusibles à 142-143°.

Le *sel sodique*,

$$C^{26}H^{12}NaAzO^4 + 3H^2O^2,$$

est en gros cristaux, ordinairement colorés en brun.

Le *sel de baryum*,

$$C^{26}H^{12}BaAzO^4 + Aq,$$

cristallise en aiguilles jaunes.

Le *sel de cuivre* est composé de petits cristaux bleus, anhydres, microscopiques, insolubles dans l'eau.

Le *sel d'argent* est gélatineux.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{26}H^{13}AzO^4),$$

se prépare en dissolvant l'acide dans l'alcool absolu et en sursaturant par un courant d'acide chlorhydrique. Composé peu stable, saponifiable par l'eau, même à la température ordinaire.

A la distillation sèche, l'acide perd une molécule d'acide carbonique et fournit l'α-éthyl-β-méthylquinoléine de Kugler, $C^{24}H^{15}Az$. Ce dégagement d'acide carbonique commence vers 150°.

— *α-éthyl-β-méthyl-m-tolylquinoléine*, $C^{26}H^{15}Az(1:3)$.

Obtenue comme son isomère, au moyen de la m-toluidine ; mais les rendements sont faibles, la m-toluidine ne fournissant guère que le tiers de son poids du dérivé quinoléique. Il se forme une notable quantité d'un composé à odeur d'amines, bouillant au-dessus de 300°.

La base cristalline en tables fusibles à 40-41°, bouillant à 228-229°.

Le *chlorhydrate* et l'*iodhydrate* sont cristallisés.

Le *picrate* fond à 219-220°.

L'*iodométhylate* est soluble dans l'eau et cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse.

Par réduction à l'ébullition avec l'étain et l'acide chlorhydrique, la base fournit une huile jaune, bouillant à 282-283°, dont le chlorhydrate cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse. Cette hydrobase est colorée en jaune foncé par l'acide nitrique.

— *α-éthyl-β-méthyl-o-tolylquinoléine*, $C^{26}H^{15}Az(1:2)$.

La réaction de l'aldéhyde propylique sur un mélange refroidi d'o-toluidine et d'acide chlorhydrique concentré ne donne lieu qu'à un faible dégagement de chaleur.

La base qui prend naissance fond à 44° et bout à 279-280°, sous la pression de 0m,717. Elle cristallise en gros cristaux, appartenant au système monoclinique.

Le *chloroplatinate* est anhydre.

Le *picrate* fond à 187°.

L'*iodométhylate*,

$$C^{26}H^{15}Az.C^2H^5I + 2H^2O^2,$$

se dépose d'une solution aqueuse sous forme d'aiguilles incolores, qui perdent à 100° leur eau de cristallisation, en prenant une teinte jaune.

L'*hydrobase*, $C^{26}H^{19}Az(1:2)$, qu'on prépare à l'ébullition, avec l'étain et l'acide chlorhydrique, est un liquide huileux, bouillant à 274-276°.

Le *chlorhydrate* est formé de petits cristaux peu solubles dans l'eau, dont le soluté précipite en poudre rouge-brun par le chlorure platinique (Kurt Harz).

3° *α-propyl-β-éthylquinoléine.*

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{17}Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{17}Az = C^6H^4 \begin{cases} Az : C.C^3H^7 \\ \quad\ \ | \\ CH : C.C^2H^5. \end{cases}$

Obtenue au moyen de l'aniline et de l'aldéhyde butylique normal.

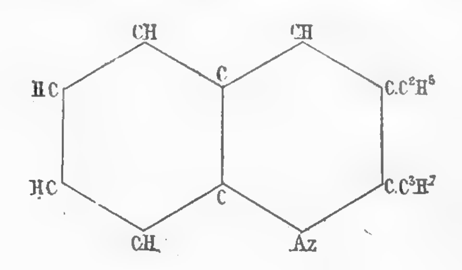
Kahn propose d'opérer ainsi qu'il suit :

On dissout 60 parties d'aniline dans 120 parties d'acide chlorhydrique fumant et on ajoute peu à peu, à la masse refroidie, 100 parties d'aldéhyde butylique

normal. Il se dégage de la chaleur et le tout se liquéfie; on chauffe alors pendant 5 à 6 heures au bain-marie pour achever la réaction. On ajoute de l'eau, on filtre et on sursature avec de la soude caustique; on reprend par l'éther, on décante, on chasse l'éther et on soumet le résidu à la distillation fractionnée. Le produit principal, qui passe de 280 à 300°, renferme la base cherchée; il passe ensuite à 330-350° un liquide qui est surtout formé de *butylaniline*.

Pour obtenir l'éthyl-propyl-quinoléine à l'état de pureté, on la traite par l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium, on décante l'huile formée et on isole la base du liquide aqueux par la soude caustique, on reprend par l'éther, on dessèche et on fractionne.

L'éthyl-propyl-quinoléine est un liquide incolore, doué d'une odeur qui rappelle celle de la quinaldine; elle se colore en brun à l'air. Elle bout à 290° (D et M), à 291° sous la pression de 0.720 (K). Elle est à peine soluble dans l'eau, mais elle distille facilement dans la vapeur d'eau. Elle n'est pas attaquée par l'acide nitreux. On la représente par le schéma suivant :



Le *chlorhydrate d'éthyl-propylquinoléine* cristallise en belles lames brillantes.

Le *nitrate* et le *sulfate* cristallisent en aiguilles.

Le *chromate* est sous forme de longues aiguilles orangées.

Le *picrate* est en lamelles jaunes, brillantes, fusibles à 165°.

Le *chloroplatinate* cristallise en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau froide (K).

L'*iodométhylate*,

$$C^{28}H^{17}Az.C^2H^3I + H^2O^2,$$

se prépare en chauffant la base au bain-marie avec l'iodure de méthyle. On dissout dans l'alcool le produit de la réaction, on précipite par l'éther et on fait cristalliser dans l'alcool.

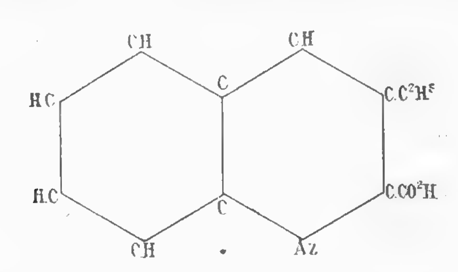
Belles aiguilles fusibles à 172°.

Le *chloroplatinate*, cristallise en magnifiques aiguilles jaune-orangé.

Acide β-éthyl-quinaldique

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{11}AzO^4 = C^2O^4(C^{22}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{11}AzO^2 = C^6H^4 \begin{cases} Az : C.CO^2H \\ CH : C.C^2H^5. \end{cases}$

L'oxydation de l'éthyl-propylquinaldine fournit l'*acide β-éthyl-quinaldique :*



On dissout 10 parties de base dans l'acide sulfurique étendu et on verse peu à peu le soluté dans un mélange formé de 35 parties d'acide chromique, 60 parties d'acide sulfurique et 25 parties d'eau ; on chauffe au bain-marie jusqu'à réduction complète de l'acide chromique, ce qui exige plusieurs jours. On ramène alors le volume à 2 litres, on porte à l'ébullition et on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque ; on filtre à l'ébullition et on épuise à plusieurs reprises le précipité d'oxyde de chrome par l'eau bouillante. En évaporant le liquide filtré jusqu'à pellicule, l'acide se dépose par le refroidissement ; on achève de le purifier par cristallisation dans l'alcool. On peut recueillir celui qui reste dans les eaux mères en le précipitant par le sulfate de cuivre et en décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré. La base en fournit le tiers de son poids.

L'acide β-éthyl-quinaldique cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles qui retiennent un équivalent d'eau. Il fond à 148°, en perdant de l'acide carbonique et en se transformant en β-éthyl-quinoléine, $C^{22}H^{11}Az$.(Kahn).

Kahn a étudié l'action de l'aldéhyde isobutylique sur le chlorhydrate d'aniline. En opérant comme il a été dit plus haut, il a obtenu un corps basique, amorphe, dont le soluté alcoolique est coloré en bleu par le chloranile. Par distillation avec le chlorure de zinc, on obtient un liquide oléagineux, bouillant à 280-300°, donnant un chromate, un picrate et un chloroplatinate bien cristallisés. Soumis à une nouvelle distillation, ce liquide fournit une fraction bouillant à 295-300°° se solidifiant en aiguilles fusibles à 51° (K).

4° α-butyl-β-propyl-quinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{21}Az$.
Atom. . . $C^{16}H^{21}Az = C^6H^4 \langle \begin{matrix} Az : C.C^4H^9. \\ CH : C.C^3H^7. \end{matrix}$

Préparée avec l'aldéhyde et l'aniline.
Elle bout à 293-294°.

Le *chlorhydrate* est en lamelles incolores, très solubles.

Le *nitrate* est à peine soluble dans l'eau.

Le *sulfate*, qui est au contraire fort soluble, est en cristaux qui paraissent appartenir au système clinorhombique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{21}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en aiguilles jaunes, peu solubles.

Le *picrate*,

$$C^{32}H^{21}Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

cristallise en grandes lamelles jaunes.

5° α-hexyl-β-amyl-quinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{29}Az$.
Atom. . . $C^{20}H^{29}Az = C^6H^4 \langle \begin{matrix} Az : C.C^6H^{13} \\ CH : C.C^5H^{11}. \end{matrix}$

Elle a été préparée au moyen de l'aniline et de l'aldéhyde œnanthylique.
C'est un liquide incolore, bouillant sans altération entre 320 et 360°, soluble dans les acides sulfurique et acétiques concentrés, mais non dans l'acide chlorhydrique.

Le *sulfate* cristallise en aiguilles ou en petits mamelons.

Le *picrate*,

$$C^{40}H^{29}Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{40}H^{29}Az.HCl.PtCl^2,$$

se présente sous forme de grandes lamelles jaunes.

Le *tétrahydrure*,

$$C^{40}H^{33}Az,$$

qui bout au voisinage de 300°, ne donne ni picrate, ni chloroplatinate cristallisé (Döbner et Miller).

TRICHLORÉTHYLIDÈNE-QUINALDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8Cl^3Az$.
{ Atom. . . $C^{12}H^8Cl^3Az = C^9H^6Az.CH : CH.CCl^3$.

Lorsqu'on chauffe le chloral au bain-marie, pendant une heure et demie, avec de la quinaldine, en présence d'une petite quantité de chlorure de zinc, on obtient une substance qui, purifiée par l'alcool bouillant en présence du noir d'os, cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 148° (Einhorn).

Elle se transforme, avec une lessive de soude peu concentrée, en un acide

$$C^{24}H^{12}AzO^6,$$

qu'on isole en neutralisant la solution aqueuse de l'un de ses sels et en reprenant par l'alcool. Cette formule, assez inattendue, est confirmée par l'analyse du sel de platine,

$$C^{24}H^{11}AzO^5.HCl.PtCl^2 + 5Aq,$$

et par celle du sel d'argent,

$$C^{24}H^{10}AgAzO^6,$$

Oxydé par une dissolution de permanganate à 5 p. 100, en présence de la benzine, le sel de sodium donne à l'évaporation un corps qui cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 103-104°, qui n'est autre chose que l'aldéhyde correspondant à la quinaldine,

$$C^{20}H^7AzO^2,$$

en atomes

$$C^{10}H^7AzO = C^9H^6Az.CHO.$$

Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et se combine à la phénylhydrazine, en solution acétique, pour former des aiguilles fusibles à 199°.

Le *sel de platine*,

$$C^{20}H^7AzO^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

se dépose d'une solution acide en cristaux jaunes, transparents (Einhorn).

BENZYLIDÈNE-QUINALDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{13}Az = C^{14}H^4(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{17}H^{13}Az = C^9H^6Az.CH : CH.C^6H^5$.

On chauffe à 160-170° un mélange équimoléculaire de quinaldine et d'aldéhyde benzoïque avec du chlorure de zinc ; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'eau bouillante le chlorhydrate précipité, dont on isole la base au moyen de l'ammoniaque. On purifie cette dernière par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Elle est en aiguilles incolores, fusibles à 99-100° ; elle se sublime sans décomposition à une température plus élevée.

On obtient le même dérivé en faisant réagir le chlorure de benzylidène sur la quinaldine.

La benzylidène-quinaldine est facilement attaquée par l'acide nitrique, avec production de plusieurs acides, notamment d'acide p-nitrobenzoïque.

La picoline fournit un produit de condensation analogue au précédent, tandis que la pyridine n'est pas attaquée par le chlorure benzoïque.

De la synthèse de l'α-phénylquinoléine par Döbner et Miller, de celle des dérivés de la quinaldine par Kugler, et de celle de l'hexylamylquinoléine, Miller tire la conclusion suivante : tout aldéhyde renfermant le groupe atomique

$$C^2H^5O = CH^2.CHO$$

donne un dérivé de la quinaldine, lorsqu'on le chauffe avec une amine primaire et de l'acide chlorhydrique concentré.

IV. TOLUQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9Az = C^2H^2(C^{18}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^9Az = CH^3.C^6H^3.C^3H^3Az$.

Les toluquinoléines sont des méthylquinoléines, dont Skraup a réalisé la synthèse en chauffant des mélanges de glycérine et d'acide sulfurique avec les trois toluidines et les trois nitrotoluènes. Il leur a donné le nom de *toluquinoléines* parce que, selon lui, elles renferment le groupe méthyle dans le noyau benzinique, tandis que dans les lépidines, ce même groupe serait fixé sur le noyau pyridique, conformément aux schémas suivants :

Lépidine.

O-toluquinoléine.

1°

ORTHOTOLUQUINOLÉINE.

(Az : CH^3 = 1 : 1′).

Elle se prépare synthétiquement avec 25 parties d'o-nitrotoluène, 38 parties d'o-toluidine, 100 parties d'acide sulfurique et 120 parties de glycérine.

C'est un liquide jaunâtre, bouillant à 248°, ayant pour densité 1,0852 à zéro, 1,0784 à 20°, et 1,0586 à 50°; il ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther; son odeur rappelle celle de la quinoléine. Il est à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le permanganate de potassium l'oxyde, avec formation d'acide quinoléique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^9Az.HCl + Aq,$$

est bien cristallisé. Traité par le chlorure platinique, il engendre un chloroplatinate, qui a pour formule

$$C^{20}H^9Az.HCl.PtCl^2 + H^2O^2.$$

Le *sulfate*,

$$C^{20}H^9Az.S^2H^2O^8,$$

cristallise en prismes orangés, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau.

Le *picrate*,

$$C^{20}H^9Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est en lamelles jaunes, qui fondent vers 200°. Il est peu soluble dans l'alcool, encore moins dans l'éther et dans la benzine.

L'*iodométhylate*,

$$C^{20}H^9Az.C^2H^3I,$$

se prépare en chauffant au bain-marie et pendant quelques heures, en tubes scellés, la base avec l'iodure de méthyle.

Cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool, fort peu dans l'éther. La potasse le décompose aisément.

L'acide sulfurique fumant transforme l'o-toluquinoléine en acide sulfoné.

Le *sel de baryum* est en tablettes orthorhombiques.

Le *sel de potassium*,

$$C^{20}H^8KAz.S^2O^6,$$

se présente sous forme de beaux prismes, très solubles dans l'eau.

Fondu avec la soude caustique, ce sel fournit l'*o-oxytoluquinoléine*,

$$C^{20}H^9AzO^2,$$

qui cristallise en petites aiguilles, fusibles à 245-248°.

L'*o-méthoxytoluquinoléine*,

$$C^2H^2(C^{20}H^9AzO^2),$$

est un composé huileux, qui passe à la distillation de 225 à 230°.

Le *sel platinique*,

$$C^2H^2(C^{20}H^9AzO^2).HCl.PtCl^2,$$

est en aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La *p-chloro-m-toluidine*,

$$C^{14}H^8ClAz,$$

en atomes

$$C^7H^8ClAz = C^6H^4(CH^3)(AzH^2)Cl,$$

$$(CH^3 : AzH^2 : Cl = 1 : 3 : 4)$$

traitée par la nitrobenzine, la glycérine et l'acide sulfurique concentré, donne une *chlorotoluquinoléine*, qu'on isole par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

Ce dérivé chloré est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine ; il fond à 49°. Il donne un sel avec l'acide chlorhydrique, ainsi que des sels doubles de mercure, de chrome et de platine. Son picrate fond à 172°.

En enlevant le chlore au moyen de l'acide iodhydrique, à une température de 250°, on obtient une huile jaunâtre, probablement la m-toluquinoléine de Skraup (Kaiser et Gattermann).

α-β-γ-trichloro-o-toluquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^6Cl^3Az$.
Atom. . . $C^{10}H^6Cl^3Az = CH^3.C^6H^3.C^3Cl^3Az$.

On l'obtient en chauffant en vase clos à 125°, pendant une heure et demie, la γ-oxydichloro-o-toluquinoléine avec le perchlorure de phosphore.

Longues aiguilles incolores, fusibles à 111-112°,5, ressemblant à la trichloroquinoléine, dont elles répandent l'odeur.

β-γ-dichloro-o-tolucarbostyryle.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^7Cl^2AzO^2$.
Atom. . . $C^{10}H^7Cl^2AzO = CH^3.C^6H^3.C^3Cl^2(OH)Az$.

Il se forme lorsqu'on chauffe à 180°, en tubes scellés, pendant cinq heures, le dérivé précédent avec de l'eau; on décolore par le noir lavé et on fait cristalliser le produit à plusieurs reprises dans l'alcool.

Petites aiguilles fusibles à 287-288°, facilement sublimables, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, même à chaud, très facilement dans la potasse alcoolique concentrée.

γ-oxy-β-chloro-o-tolucarbostyryle.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^8ClAzO^4$.
Atom. . . $C^{10}H^8ClAzO^2 = CH^3.C^6H^3.C^3(OH)Cl(OH)Az$.

On le prépare en chauffant la trichloro-o-toluquinoléine à 100°, en vase clos, pendant cinq heures environ, avec une lessive de potasse caustique.

Lamelles ou tables brillantes, fusibles à 276-277°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'acide acétique cristallisable.

Le *dichloracéto-o-toluide*, qui se prépare comme le dérivé *para* (p. 1032), est en aiguilles facilement sublimables, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Rügheimer et R. Hoffmann).

2°

M-TOLUQUINOLÉINE.

$(Az : CH^3 = 1 : 2')$

Préparée par Skraup avec la m-toluidine, la m-nitrotoluidine, la glycérine et l'acide sulfurique.

C'est un liquide huileux, jaune, très réfringent, ne se solidifiant pas encore à — 20°.

Elle bout à 259°,7, sous la pression de 0,747; sa densité à zéro est égale à 1,0839; elle est de 1,0722 à 20°, et de 1,0576 à 50°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{9}Az.HCl.PtCl^{2}+H^{2}O^{2},$$

est en longs prismes, brillants, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude et dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le *sulfate*,

$$C^{20}H^{9}Az.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est cristallisé. Il en existe un autre, qui a pour formule

$$(C^{20}H^{9}Az)^{2}.S^{2}H^{2}O^{8}+nH^{2}O^{2},$$

et devient anhydre à 100°; il est très soluble dans l'alcool étendu.

Le *picrate* est en prismes microscopiques, jaunes, peu solubles, fusibles à 206-207°.

L'*iodométhylate*,

$$C^{20}H^{9}Az.C^{2}H^{3}I+Aq,$$

est en longs prismes, à peine solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et beaucoup plus solubles dans l'eau; la solution aqueuse est incolore, tandis que la solution alcoolique est jaune.

En préparant la m-toluquinoléine par les procédés connus, avec substitution de l'o-nitrophénol à la nitrobenzine, Skraup et Brunner ont trouvé que le produit de la réaction renferme deux bases isomériques, α et β, qu'on peut séparer en passant par le sulfate, celui de la base β étant plus soluble que celui de la base α.

Ces deux bases, qui ont le même point d'ébullition, donnent des chloroplatinates ayant pour formule

$$C^{20}H^{9}Az.HCl.PtCl^{2}+H^{2}O^{2}.$$

Le point de fusion, 223-224°, est le même pour chaque base.

Le *picrate* α fond à 287°; celui de la base β fond à 197-198°.

Le *chromate* α est peu soluble dans l'eau bouillante et fond à 88-90°.

Le *chromate* β est au contraire très soluble.

A l'oxydation par l'acide chromique, en solution sulfurique, la métatoluquinoléine α fournit, vers 150°, un *acide quinoléine-monocarbonique*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{4},$$

isomérique avec ceux qui sont connus jusqu'ici.

3°

P-TOLUQUINOLÉINE.

$$(Az : CH^{3} = 1 : 3').$$

On la prépare, comme ses isomères, avec la p-toluidine.

Elle est liquide; elle possède l'odeur de la quinoléine ; elle bout à 257°4-258°6, sous la pression de 0,745; sa densité est de 0,0815 à 0, de 1,0681 à 20°, et 1,056 à 50°.

Oxydée par le bichromate de potassium, elle fournit le même acide que la quinoléine,

$$C^{20}H^{7}AzO^{4}.$$

Elle donne avec les acides des sels bien cristallisés.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{9}Az.HCl + Aq,$$

est en fines aiguilles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{9}Az.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

est en prismes jaune clair, à peine solubles dans l'eau chaude.

Le *picrate* est une poudre jaune, fusible à 229°, peu soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine.

L'*acide p-toluquinoléine-sulfoné* se prépare au moyen de l'acide sulfurique fumant.

Les sels de potassium et de baryum sont cristallisés.

Par fusion sodique, les sels alcalins engendrent la *p-oxytoluquinoléine*, base oxygénée qui se présente sous forme de petites aiguilles incolores, fusibles à 95-96°.

Le *sel de platine*,

$$C^{20}H^{9}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

cristallise avec une molécule d'eau.

La *p-méthoxyquinoléine* se prépare comme le dérivé *ortho* correspondant.

Le *chloroplatinate*,

$$C^2H^2(C^{20}H^9AzO^2).HCl.PtCl^2,$$

est un précipité brun cristallin, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther (Herzfeld).

α-β-γ-*tricholoro-p-toluquinoléine*.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{20}H^6Cl^3Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{10}H^6Cl^3Az = CH^3.C^6H^3.C^3Cl^3Az. \end{cases}$$

$$(CH^3 : Cl^3 = \gamma : \alpha, \beta, \gamma).$$

Cette base chlorée a été obtenue en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide toluène-malonique.

On mélange parties égales d'acide malonique et de p-toluidine, en solutions alcooliques ; on évapore l'alcool et on dessèche le résidu sous la cloche sulfurique. On introduit dans un ballon 5 parties de ce produit, 50 parties de benzine cristallisable, puis on ajoute, par petites portions, 25 parties de perchlorure de phosphore.

La réaction se déclare immédiatement. Lorsqu'elle est terminée, on ajoute un grand excès d'eau, on neutralise par la soude et on fait passer un courant rapide de vapeur d'eau pour entraîner les combinaisons formées, ce qui fournit un mélange du corps cherché et de dichloracéto-p-toluide.

Pour opérer la séparation, on traite le mélange par l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout seulement la base chlorée ; on filtre sur du verre filé, et on recommence plusieurs fois cette opération. A l'évaporation, la solution abandonne des cristaux incolores, qu'on purifie par cristallisations dans l'alcool (Rügheimer et R. Hoffmann).

Cette trichlorotoluquinoléine cristallise en longues aiguilles, fusibles à 134°, insolubles dans l'eau, distillant avec la vapeur d'eau, à laquelle elles communiquent l'odeur de la quinoléine ; elle est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine et l'éther.

C'est une base faible, qui se dissout facilement dans les acides, mais que l'eau précipite inaltérée. Elle ne paraît pas susceptible d'engendrer un chloroplatinate.

Le *dichloracéto-p-toluide*,

$$C^{18}H^9Cl^2AzO^2 = C^4Cl^2O^2(C^{14}H^9Az),$$

en atomes

$$C^9H^9Cl^2AzO = CH^3.C^6H^4AzH.CO.CCl^2H,$$

est en petites aiguilles fusibles à 152-153°, insolubles dans l'eau, solubles dans les autres dissolvants (R. et H.).

β-γ-dichloro-p-tolucarbostyryle.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^7AzCl^2O^2$.
Atom. . . $C^{10}H^7AzCl^2O$.

On l'obtient en chauffant en tubes scellés avec de l'eau, pendant 5 heures, la trichloro-p-toluquinoléine. La transformation est complète :

$$C^{20}H^6Cl^3Az + H^2O^2 = HCl + C^{20}H^7AzCl^2O^2.$$

Il cristallise en petites aiguilles, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 290-292° en brunissant. Il se dissout dans les acides minéraux ; l'eau le précipite de ces dissolutions.

La potasse aqueuse ou alcoolique engendre une combinaison qui cristallise en lamelles brillantes.

L'iodure de méthyle, l'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle n'ont pas d'action sur lui. L'oxychlorure de phosphore le transforme en trichloroquinoléine.

En ajoutant du nitre en excès à sa dissolution sulfurique, il se fait un précipité floconneux, jaune, cristallin.

Purifiés par cristallisation dans l'alcool, ces cristaux se présentent sous forme de cristaux jaunes, à reflets verts, fondant à 186°. Ce corps est le β-γ-*dichlorodinitro-p-tolucarbostyryle*,

$$C^{20}H^5(AzO^4)^2AzCl^2O^2.$$

Monochlorodioxyéthyl-p-toluquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}ClAzO^4 = (C^4H^4)^2(C^{20}H^8ClAzO^4)$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}ClAzO^2 = CH^3.C^9H^3.AzCl(OC^2H^5)^2$.

On attaque la trichloro-p-toluquinoléine par une lessive de soude. La réaction, qui commence à froid, est terminée en chauffant le mélange d'abord à 100° pendant 2 heures, puis à 130° pendant 4 heures.

Aiguilles volumineuses, fusibles à 71°.

En employant une solution alcoolique de soude, contenant un peu d'eau, il se forme un autre produit de substitution, fusible à 225-230° (R. et H.).

V. IRIDOLINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9Az$.
Atom. . . $C^{10}H^9Az$.

L'Iridoline est une base qui a été signalée dans les huiles lourdes du gou-

dron de houille, par Williams Greville. Suivant ce chimiste, elle diffère de la lépidine par les caractères de ses sels et par l'action de l'ammoniaque sur le dérivé amylique.

Elle bout à 252-257°; sa densité à 15° est de 1,072; la densité de vapeur a été trouvée égale à 5,15.

Elle fournit un dérivé amylique, analogue à l'iodure d'amyl-lépidylammonium; mais ce composé, traité par l'ammoniaque, ne fournit pas de matière colorante.

L'*iodure d'éthyliridolylammonium*,

$$C^{20}H^9Az.C^4H^5I,$$

se prépare en chauffant l'iridoline, pendant plusieurs heures, avec de l'iodure d'éthyle. Il est en aiguilles brunes, qui deviennent jaune serin après purification.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{14}AzCl.PtCl^2,$$

est un précipité jaune[1].

VI. CINCHOLÉPIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9Az$.
Atom. . . $C^{10}H^9Az$.

Weidel a donné ce nom à la lépidine qu'on obtient lorsqu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge sombre un courant d'hydrogène sur un mélange formé de 1 partie d'acide tétrahydrocinchonique et de 30 parties de poudre de zinc :

$$C^{20}H^{11}AzO^4 + H^2 = 2H^2O^2 + C^{20}H^9Az.$$

Il passe un liquide basique, jaune clair, qu'on dissout à chaud dans l'acide sulfurique étendu et qu'on traite par de petites quantités d'acide chromique, tant qu'il se dégage des vapeurs rappelant l'odeur du pyrrol. On sursature par la potasse et on distille dans un courant de vapeur d'eau; le produit huileux est déshydraté sur la potasse caustique et rectifié une dernière fois.

La base ainsi obtenue bout à 256°,8 et possède l'odeur de la quinoléine. Elle est incolore, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique.

Par une ébullition prolongée avec de l'acide chromique, sa solution sulfurique fournit de l'acide cinchonique; mais l'oxydation est difficile à effectuer.

1. Williams. *Chem. News*, t. I, p. 15.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

est sous forme de grandes aiguilles, brillantes, d'un jaune rouge, appartenant au système triclinique.

Le *chloraurate*

$$C^{20}H^9Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

est en aiguilles jaunes, microscopiques, paraissant appartenir au système monoclinique. Il se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, qui l'abandonne par le refroidissement en prismes brillants.

En chauffant un mélange d'aldéhyde formique ou de méthylal, d'aniline et d'acide chlorhydrique concentré, Beyer a obtenu, entre autres produits, une base $C^{20}H^9Az$, bouillant à 255°. Cette base de synthèse n'est autre chose que la cincholépidine de Weidel, étudiée par van Dorp et Hoogewerff.

Pour effectuer la synthèse de la cincholépidine, Beyer sature de gaz chlorhydrique un mélange de méthylal et d'acétone, ajoute une solution de chlorhydrate d'aniline et chauffe le tout au bain-marie pendant plusieurs heures. On obtient finalement un liquide bouillant à 253-255° (non corr.), qui donne naissance aux sels suivants :

Le *chloraurate*,

$$C^{20}H^9Az.HCl.Au^2Cl^3,$$

est en mamelons, fusibles à 188-189°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

est sous forme d'aiguilles brillantes, d'un jaune rougeâtre.

Le *chromate* cristallise en aiguilles rougeâtres, qui se décomposent à 100-110°.

Le *picrate* est en petites aiguilles, fusibles à 208-209°.

VII. NAPHTYLAMINES.

(Voyez Chap. XV.)

VIII. PHÉNYLPYRROL.

(Voyez p. 743.)

III

BASES $C^{22}H^{11}Az$.

I. DIMÉTHYLQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^2(C^{18}H^7Az)$.
Atom. . . $C^9H^5(CH^3)^2Az$.

Berend a obtenu une base qui répond à cette formule en faisant réagir, suivant la méthode de Skraup, un mélange d'o-xylidine, de nitrobenzine, de glycérine et d'acide sulfurique :

$$C^{16}H^{11}Az + C^6H^8O^6 + O^2 = 4H^2O^2 + C^{22}H^{11}Az.$$

Elle se présente sous forme d'un liquide huileux, bouillant à 273-274°.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{22}H^{11}Az.HCl)^2Pt^2Cl^4 + H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles jaunâtres, microscopiques.

Le *sulfate acide*,

$$C^{22}H^{11}Az.S^2H^2O^8,$$

se dépose sous forme de prismes brillants.

Le *chromate* est en fines aiguilles rougeâtres.

L'acide sulfurique transforme aisément la diméthylquinoléine en un acide sulfoné, fusible à 265-266°. Il suffit de chauffer les deux corps réagissants à 115-120°.

Suivant Lothar Meyer, Alt est parvenu à obtenir une diméthylquinoléine en partant d'un sulfate de p-xylidine. Elle bout à 265° sous la pression de 736 milimètres ; sa densité est égale à 1,070 pour la température de 21°.

Suivant Berend, la diméthylquinoléine (1 : 4) bout à 264,5-265°5 ; sa densité à 4° est égale à 1,0752.

La *tétrahydrodiméthylquinoléine*,

$$C^{22}H^{15}Az\ (1:4),$$

qu'on obtient en réduisant la base par le zinc et l'acide chlorhydrique, bout à 271°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{15}Az.HCl,$$

cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, dans l'eau en petites tables à six pans.

Les sels suivants ont été analysés :

1° Le *sulfate*, $C^{22}H^{11}Az.S^2H^2O^8$(Alt).

2° Le *chloroplatinate*, $C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^2$, qui cristallise en aiguilles jaunes.

3° Le *bichromate*, $C^{22}H^{11}Az.H^2Cr^4O^{14}$.

Enfin, Engler et Riehm ont obtenu une base, qu'ils considèrent comme une diméthylquinoléine, en chauffant pendant 5 jours, à 180°, un mélange formé de 2 molécules d'acétone et de 1 molécule de chlorhydrate d'aniline. La réaction est la suivante :

$$C^{12}H^7Az + 2C^6H^6O^2 = 2H^2O^2 + C^2H^4 + C^{22}H^{11}Az.$$

La présence du formène a été constatée.

La base bout à 263-265° (non corr.) On a décrit un sulfate, un chloroplatinate et un dichromate.

Enfin, suivant Döbner et von Miller, une diméthylquinoléine paraît prendre naissance, en même temps que la β-méthylquinoléine, lorsqu'on fait réagir l'aniline sur l'aldéhyde propionique.

α-γ-diméthylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}Az = (C^2H^2)^2(C^{18}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}Az$.

Suivant Beyer, elle prend naissance lorsqu'on chauffe un mélange d'aniline, d'acétone, de nitrobenzine et de glycérine, suivant la méthode de Skraup. L'auteur l'envisage comme une quinoléine diméthylée dans le noyau pyridique les deux groupes méthyle occupant par rapport à l'azote les positions α et γ.

Beyer, dans un nouveau travail, a vu que, dans la préparation de l'α-γ-diméthylquinoléine, on pouvait sans inconvénient supprimer la nitrobenzine, et qu'on arrive au même résultat en partant d'un mélange d'aniline et d'oxyde de mésityle.

Le meilleur mode de préparation consiste à chauffer au bain-marie un mélange d'aniline, d'acide chlorhydrique, d'acétone et d'aldéhyde :

$$C^4H^4O^2 + C^6H^6O^2 = H^2O^2 + C^{10}H^8O^2.$$

$$C^{10}H^8O^2 + C^{12}H^7Az = H^2O^2 + H^2 + C^{22}H^{11}Az.$$

Le mélange d'aldéhyde et d'acétone est saturé à froid par l'acide chlorhydrique; après deux jours de repos, on ajoute de l'aniline dissoute dans le double de son poids d'acide chlorhydrique concentré, puis on chauffe le tout au bain-marie pendant quelques heures; on étend d'eau et on distille dans un courant de vapeur d'eau; lorsque ce dernier n'entraîne plus rien, on rend le résidu alcalin et on continue la distillation dans la vapeur d'eau, après avoir changé de récipient. On recueille la base sous forme d'un liquide huileux, qu'on purifie en passant par le picrate; celui-ci est lavé à l'alcool, avant d'être décomposé à chaud par la soude. Finalement, on distille la base et on fractionne.

L'α-γ-diméthylquinoléine est un liquide incolore, réfringent, bouillant à 264-265°; sa densité à 15° est égale à 1,0611.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en aiguilles couleur de chair, fusibles à 227°.

Le *picrate*,

$$C^{22}H^{11}Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est en lamelles brillantes, qui fondent à 170°.

Le *chromate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCr^2O^7,$$

cristallise en belles aiguilles, d'un jaune rougeâtre.

Le *bisulfate*,

$$C^{22}H^{11}Az.S^2H^2O^8,$$

cristallise en aiguilles ou en prismes.

Le *chlorozincate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.ZnCl,$$

cristallise en longues aiguilles incolores.

L'*iodométhylate*,

$$C^{22}H^{11}Az.C^2H^3I,$$

est en aiguilles fusibles à 225-226°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

L'*iodéthylate*,

$$C^{22}H^{11}Az.C^4H^5I,$$

se présente sous forme d'aiguilles jaune paille, longues, fondant à 214°.

Le *phtalone*,

$$C^{16}H^2O^4(C^{22}H^{11}Az),$$

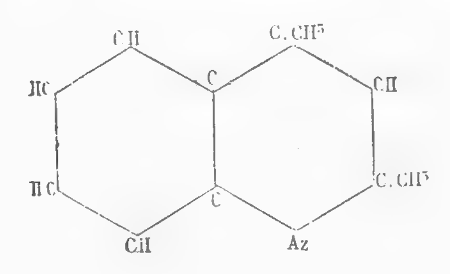
en atomes

$$C^{11}H^9Az(CO)^2C^6H^4,$$

se prépare en chauffant à 220° la base avec deux molécules d'anhydride phtalique, en présence du chlorure de zinc. On dissout le produit dans l'acide sulfurique, on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool.

Il est en belles aiguilles d'un jaune rougeâtre, fondant à 237-238°.

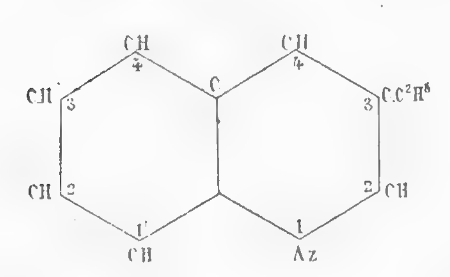
Beyer a proposé le schéma suivant pour représenter l'α-γ-diméthylquinoléine :



II. ÉTHYLQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}Az = C^4H^4(C^{18}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}Az = C^6H^4.C^3H^2(C^2H^5)Az$.

$$(Az : C^2H^5 = 1 : 3).$$



Cette base dérive par réduction de l'éthylchloroquinoléine, au moyen de l'acide iodhydrique dissous dans l'acide acétique (Baeyer et Jackson).

On l'obtient encore par la distillation sèche de l'acide β-éthylquinaldique :

$$C^{24}H^{11}AzO^4 = C^2O^4 + C^{22}H^{11}Az.$$

C'est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 265°, sous la pression de 718^{mm} (Kahn).

Le *picrate* cristallise en fines aiguilles fusibles à 163° (K.).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en cristaux jaune-orange, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il paraît renfermer de l'eau de cristallisation.

Éthylchloroquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{10}ClAz$.
Atom. . . $C^{11}H^{10}ClAz = C^6H^4.C^3HCl(C^2H^5)Az$.

(Az : Cl : C^2H^5 = 1 : 2 : 3).

On l'obtient en attaquant l'éthylhydrocarbostyryle par le perchlorure de phosphore. On conduit l'opération comme pour la dichloroquinoléine ; on neutralise par le carbonate de sodium et on distille dans la vapeur d'eau.

Elle est en cristaux fusibles à 72-73°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Elle possède des propriétés basiques faibles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est un beau sel, soluble dans l'alcool, que l'eau décompose en mettant la base en liberté.

Éthylhydrocarbostyryle.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{13}AzO^2$.
Atom. . . $C^{11}H^{13}AzO = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2.CH(C^2H^5) \\ AzH.CO \end{array} \right.$

On nitre l'acide phényléthylpropionique, $C^{22}H^{14}O^4$, par portion de 5 grammes, avec son poids d'acide nitrique fumant, qu'on ajoute peu à peu et en refroidissant ; le produit de la réaction, précipité par l'eau et lavé, est introduit successivement dans un mélange réducteur d'étain et d'acide chlorhydrique ; on ajoute de l'eau chaude, on traite par l'hydrogène sulfuré et on filtre à chaud ; par le refroidissement, au moyen de l'éther, on isole l'éthylhydrocarbostyryle :

$$C^{22}H^{13}(AzO^4)O^4 + 3H^2 = 3H^2O^2 + C^{22}H^{13}AzO^2.$$

Il est en petits cristaux fusibles à 87-88°. Il se dissout assez bien dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer par le refroidissement, au sein d'une solution

qui devient d'abord laiteuse. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les acides concentrés.

Il est neutre aux réactifs colorés et ne paraît pas susceptible d'engendrer un chloroplatinate (B. et J.).

Éthylcarbostyrile.

Formules { Équiv. . . . $C^{22}H^{11}AzO^2 = C^4H^4(C^{18}H^7AzO^2)$.
Atom. . . . $C^{11}H^{11}AzO = C^6H^4 \begin{cases} CH : CH(C^2H^5) \\ Az \,.\, CO \end{cases}$ }

Dans la distillation de l'éthylcarbostyrile avec la vapeur d'eau, il reste un résidu qui fond à 168°, après plusieurs cristallisations. Ce corps, qui ne renferme plus alors de chlore, paraît être l'éthylcarbostyrile.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}AzO^2.HCl.PtCl^2,$$

est décomposable par l'eau (B. et J.).

III. DISPOLINE.

Cette base a été signalée par Greville Williams dans les produits qui accompagnent la quinoléine brute, provenant de la distillation de la cinchonine. On débarrasse les produits à point d'ébullition élevé du pyrrol et des corps non basiques qui les accompagnent. A cet effet, on dissout le tout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute une petite quantité d'acide azotique et on chauffe au bain-marie. Il s'établit une réaction vive, qui détermine la résinification des produits non basiques. On filtre et on procède à la séparation des bases, par des précipitations fractionnées, au moyen du chlorure de platine. Williams a obtenu ainsi une série de bases auxquelles il a donné les noms suivants : dispoline, tétrahiroline, pentahiroline, isoline, validine.

Pour isoler la dispoline, on traite par l'acide chlorhydrique la portion de quinoléine brute qui passe de 282 à 293° ; la solution brune est traitée par l'eau pour éliminer le pyrrol. La solution claire, additionnée de quelques gouttes de chlorure de platine, donne d'abord un précipité jaune clair, qu'on sépare par filtration ; une nouvelle addition de réactif produit un précipité grenu, qui ne fond pas encore à 100° ; en fractionnant, on obtient finalement un sel qui répond à la formule

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

et qui fournit la base correspondante, sous forme d'un liquide huileux.

Tétrachlorodispoline.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{7}Cl^{4}Az$.
Atom. . . $C^{11}H^{7}Cl^{4}Az$.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution chlorhydrique d'hydrocinchonine, il y a élévation de température, et le liquide prend une coloration rouge. Une affusion d'eau donne lieu à un précipité volumineux, jaunâtre, incristallisable, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, paraissant constituer une *hexachlorohydrocinchonine*.

L'éther anhydre, provenant des lavages du produit chloré, contient un corps volatil, à odeur aromatique, qui se dépose à l'évaporation sous forme d'une masse cristalline. C'est la *cryptidine tétrachlorée* de Zorn.

Ce dérivé cristallise en fines aiguilles, fusibles à 135°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa formation indique, d'après Zorn, que la cinchonine doit dériver d'un corps à 22 équivalents de carbone.

IV. CRYPTIDINE.

Cette base, qui a été signalée dans le goudron de houille par Greville Williams, ne paraît pas avoir été préparée à l'état de pureté.

Elle passe vers 274° et manifeste des propriétés basiques assez bien caractérisées.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise en fines aiguilles (*Chem. Gaz*, p. 285, 1856).

V. TOLYLPYRROL.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}Az = C^{14}H^{6}(C^{8}H^{5}Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}Az = C^{4}H^{4}.Az.C^{6}H^{4}(CH^{3})$.

(Voy. p. 745.)

VI. MÉNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}Az = C^{10}H^{7}.CH^{2}.AzH^{2}$.

Cette base dérive de l'α-méthylnaphtaline $C^2H^2(C^{20}H^8)$, en atomes :

$$C^{11}H^{10} = C^{10}H^7 \cdot CH^3.$$

Elle a été obtenue par Hofmann en réduisant par le zinc et l'acide sulfurique l'amide de l'acide thionaphtalique :

$$C^{22}H^9AzS^2 + 2H^2 = S^2H^2 + C^{22}H^{11}Az.$$

Elle bout à 290-293°. Elle donne avec les acides des sels cristallisables, peu solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl,$$

cristallise en aiguilles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est également cristallisable.

IV

BASES $C^{24}H^{15}Az$.

I. TRIMÉTHYLQUINOLEINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{15}Az = (C^2H^2)^3(C^{18}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{15}Az = C^9H^4(CH^3)^3Az$.

Lorsqu'on distille la quinaldine commerciale, après l'avoir débarrassée par l'acide nitreux de l'aniline, de l'éthylaniline et de la tétrahydroquinaldine, on obtient, par distillation fractionnée, une portion qui passe à 270-280° et qui contient certainement une triméthylquinoléine, résultant de l'action de trois molécules d'aldéhyde sur l'aniline :

$$C^{12}H^7Az + 3C^4H^4O^2 = 3H^2O^2 + C^{24}H^{15}Az.$$

Le *sel de platine* cristallise avec deux molécules d'eau, qui sont enlevées à 100° (Döbner et Miller).

Dans les portions de la quinaldine commerciale, qui distillent au-dessus de 239°, Einhorn admet l'existence de deux bases :

1° *Une diméthylquinoléine*, bouillant à 238°.

2° *Une tétraméthylquinoléine*, distillant à 265-275°.

II. DIMÉTHYLTOLUQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{15}Az = CH^3.C^6H(CH^3)^2.C^3H^3Az$.

Un mélange d'acétone, de paraldéhyde et de p-toluidine, en présence de l'acide chlorhydrique, fournit une diméthyltoluquinoléine solide, fusible à 63°, bouillant à 277-278° (non corr.) (Pfitzinger).

Le *chlorhydrate* cristallise dans l'eau chaude en aiguilles incolores, solubles à froid dans l'alcool, fondant vers 260°, mais en se décomposant.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{15}Az.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est en aiguilles jaunes, très hygroscopiques, après déshydratation.

Le *picrate*,

$$C^{24}H^{15}Az.C^6H^3(AzO^4)^3O^2,$$

cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'acétone, très solubles dans l'alcool.

Le *dichromate*,

$$C^{24}H^{15}Az.HCr^2O^7,$$

se présente sous forme d'aiguilles rouges, qui fondent à 260°, en se décomposant (P.).

III. HYDROCARBAZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{15}Az$.

Cette base a été préparée par Graebe et Glaser en chauffant au bain-marie, vers 300°, le *chlorhydrate de carbazoline* :

$$C^{24}H^{15}Az.HCl = C^{24}H^{13}Az + HCl + H^2.$$

On opère dans une cornue dont le col est dirigé en haut. Il se manifeste une légère ébullition, accompagnée d'un dégagement d'hydrogène et d'acide chlorhydrique. Après plusieurs heures, on enlève la carbazoline inaltérée par l'acide chlorhydrique étendu, on dissout le résidu dans l'alcool et on précipite l'hydro-

carbazol par de l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique ; on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'hydrocarbazol cristallise en tables fusibles à 120°, bouillant à 325-330°. Il est soluble dans l'alcool l'éther et la benzine.

L'acide iodhydrique et le phosphore le transforment par réduction en carbazoline.

Le *picrate*,

$$C^{24}H^{13}Az.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

est en lamelles brunes, solubles dans l'alcool et dans la benzine, décomposables par l'eau et les alcalis (G. et G.).

IV. TÉTRAHIROLINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{15}Az$. / Atom. . . $C^{12}H^{15}Az$. }

Elle a été retirée par Greville Williams de la portion de la quinoléine brute, passant vers 304°. On opère comme pour la dispoline.

Le chlorure platinique, préparé par précipitation fractionnée, répondant à la formule

$$C^{24}H^{15}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est d'un jaune brillant, comme ceux des homologues supérieurs de la quinoléine.

A côté de la tétrahiroline viennent se placer les bases suivantes, qui l'accompagnent dans la quinoléine brute, d'après G. Williams :

1° La *pentahiroline*, $C^{26}H^{15}Az$, qu'on peut isoler plus facilement que ses homologues inférieurs, et dont le chloroplatinate répond à la formule

$$C^{26}H^{15}Az.HCl.PtCl^{2}.$$

2° L'*isoline*, $C^{28}H^{17}Az$, dont le chloroplatinate n'a pu être préparé qu'une seule fois par G. Greville.

3° L'*ettidine*, $C^{30}H^{18}Az$, qu'on ne rencontre qu'en petite quantité dans les dernières portions du produit brut.

On remarquera que cette base se rapproche assez, par son équivalent élevé, de la cinchonidine, dont elle dérive. G. Greville pense même que les produits de la distillation de la cinchonine avec la potasse renferment encore d'autres bases non oxygénées, contenant le même nombre d'atomes de carbone que les alcaloïdes des quinquinas.

V

BASES $C^{26}H^{15}Az$.

TÉTRAMÉTHYLQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{15}Az = (C^2H^2)^4 (C^{18}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{13}H^{15}Az = C^9H^3(CH^3)^4Az$.

On obtient ce dérivé en faisant réagir l'acétone ordinaire sur la m-xylidine :

$$C^{16}H^{11}Az + 2C^6H^6O^2 = C^2H^4 + 2H^2O^2 + C^{26}H^{15}Az.$$

La tétraméthylquinoléine est soluble dans l'éther ; elle fond à 84° et bout à 284° environ. Les sels présentent les caractères des dérivés quinoléiques : leurs solutions sont fluorescentes et très amères.

Le *chlorhydrate* est cristallisé et purifiable par sublimation.

Le *chloroplatinate* est très soluble dans l'eau.

Le *sulfate* est anhydre et se décompose vers 235°.

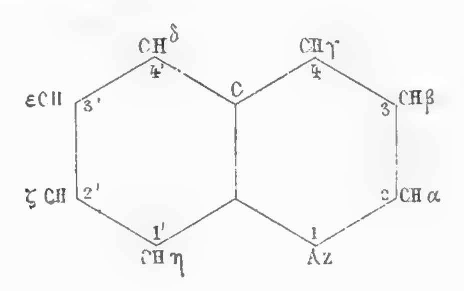
Le *picrate* est peu stable, car il se décompose déjà à la lumière (Levin et Riehm).

CHAPITRE XV

ACIDES QUINOLÉINE-CARBONIQUES

Comme la pyridine, la quinoléine donne naissance à des acides amidés, s'unissant indifféremment aux acides et aux bases. Mais en raison de la complication plus grande de la molécule, on trouve ici, comme on devait s'y attendre, un grand nombre d'isomères.

En admettant que la quinoléine résulte de la condensation d'un noyau benzinique et d'un noyau pyridique, on est conduit à admettre sept isomères, comme l'indique le schéma suivant :



En remplaçant successivement les lettres grecques par les éléments de l'acide carbonique, on aura évidemment 7 acides différemment orientés avec l'azote. D'ailleurs, ces acides sont actuellement connus.

Skraup et Brunner proposent le nom d'*acides quinoléinebenzocarboniques* pour les acides qui renferment le carboxyle (CO^2H) dans le noyau benzénique, la position de ce carboxyle étant indiquée par les préfixes *ortho*, *méta*, *para*, *ana*, correspondant aux sommets η, ζ, ε et δ (1′, 2′, 3′, 4′).

Quant aux acides renfermant le carboxyle dans le noyau pyridique, ils constituent simplement les *acides quinoléinecarboniques*, la position du carboxyle étant désignée par α, β ou γ.

La caractéristique de tous ces acides est celle-ci : distillés avec de la chaux ou de la baryte, ils perdent les éléments de l'acide carbonique, pour mettre en liberté une seule et même base, la quinoléine.

D'après Claus, les acides quinoléine-carbonés se combinent facilement aux halogènes, pour engendrer des produits d'addition.

Le bibromure d'acide cinchoninique, par exemple, $C^{20}H^7AzO^4.Br^2$, est un corps bien cristallisé, qui fond à 188°. Le même acide donne un iodure défini, se combine avec les iodures, bromures, chlorures des différents radicaux métalliques, etc.

La théorie indique l'existence de plusieurs acides dicarboniques et tricarboniques. Jusqu'ici on ne connaît qu'un seul acide quinoléine-dicarbonique.

I

ACIDES QUINOLÉINE-MONOCARBONIQUES

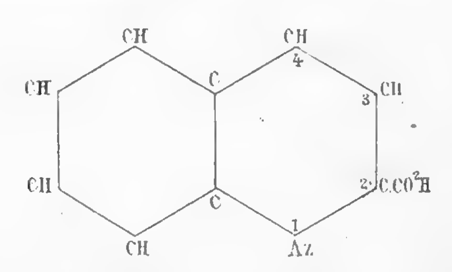
(*Acides carboquinoléiques.*)

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^7AzO^4 = C^2O^4(C^{18}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^7AzO^2 = C^9H^6Az.CO^2H$.

1°

Acide α-quinoléine-carbonique.

Syn. : *Acide quinaldique* ($Az : CO^2H = 1 : 2$).



On dissout 10 parties de quinaldine dans l'acide sulfurique, on ajoute 28 parties d'acide chromique dissous dans l'acide sulfurique concentré, et on chauffe le soluté pendant quelques jours au bain-marie; on précipite le chrome par l'ammoniaque et l'acide sulfurique par l'hydrate de baryum. La solution filtrée, débarrassée de la quinaldine par un courant de vapeur d'eau, renferme un sel d'ammonium, qu'on transforme en sel de baryum; on décompose ce sel, qui est peu soluble, par l'acide sulfurique. En concentrant la solution, l'acide libre se dépose en aiguilles fasciculées, peu solubles dans l'eau froide, retenant deux molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent en partie à l'air libre.

Les cristaux anhydres fondent à 150°.

L'acide quinaldique est un acide amidé, qui se combine indifféremment aux acides et aux bases. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se scinde nettement en acide carbonique et en quinoléine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl. + H^2O^2,$$

est un sel peu soluble, qui cristallise en tablettes.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est en cristaux tabulaires, peu solubles dans l'eau froide.

Le *dichromate* est sous forme d'une poudre cristalline, peu soluble.

Le *picrate* cristallise en longues aiguilles jaunes.

Tandis que les sels alcalins sont solubles, les sels alcalino-terreux sont au contraire peu solubles.

Le *sel de calcium*,

$$C^{20}H^6CaAzO^4,$$

est un précipité blanc.

Le *sel de cuivre* est cristallin, d'un bleu verdâtre.

Le *sel d'argent* est amorphe. Il se dissout dans une solution chaude d'azotate d'argent et ce soluté abandonne, par le refroidissement, des aiguilles soyeuses. constituant un sel double, ayant pour formule

$$C^{20}H^6AgAzO^4 + C^{20}H^7AzO^4.AzO^6H + H^2O^2.$$

L'*acide nitro-α-quinoléine-carbonique*,

$$C^{20}H^6(AzO^4)AzO^4,$$

se prépare en attaquant la quinoléine avec 10 fois son poids d'acide nitrique bouillant ($D = 1,4$). La réaction est difficile, car il se dégage de l'acide carbonique et elle n'est pas encore terminée après 40 heures, une partie de la base échappant à l'oxydation.

Il est en cristaux incolores, maclés, fort peu solubles dans l'eau froide. Il fond à 219-220°.

Le *sel d'argent* se présente sous forme d'une poudre eristalline, très peu soluble dans l'eau froids (Döbner ot Miller).

2°

Acide β-quinoléine-carbonique.

Syn. : *Acide benzoquinoléine-carbonique*. ($Az : CO^2H = 1 : 3$).

Il a été obtenu par Graebe et Caro, en chauffant à 125° l'acide acridique, qui est un acide quinoléine-dicarbonique :

$$C^{22}H^7AzO^8 = C^2O^4 + C^{20}H^7AzO^4.$$

Riégel l'a préparé en prenant pour point de départ la β-éthylbenzoquinoléine. On dissout 3 parties de ce corps dans une petite quantité d'acide sulfurique, on chauffe au bain-marie et on ajoute 3,5 parties d'acide chromique, dissous dans 15 parties d'eau, puis assez d'acide sulfurique pour neutraliser tout l'oxyde de chrome. Après avoir ajouté de l'eau de baryte en excès et précipité exactement cet excès par l'acide carbonique, on chauffe pendant quelque temps, on précipite par l'acide sulfurique et on fait cristalliser.

Le rendement est de 50 % de la base employée.

La réaction est la suivante :

$$C^4H^4(C^{18}H^7Az) + 6O^2 = C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^2O^4(C^{18}H^7Az).$$

L'acide β-quinoléine-carbonique (1 : 3) est en petits cristaux peu distincts, fusibles à 275° (G. et C.), à 271-272° (R.). A cette température, il brunit légèrement et dégage de l'acide carbonique à une température plus élevée. Il est peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Distillé avec de la chaux, il donne de la quinoléine. Ses combinaisons avec les acides sont généralement très solubles.

Le *chlorhydrate* cristallise en longues aiguilles incolores.

Le *picrate* est en longues aiguilles, fines, brillantes, fondant à 216°, en se décomposant.

Les *sels alcalins* sont plus solubles que les *sels alcalino-terreux;* ils sont décomposés par la chaux en acide carbonique et quinoléine.

Le *sel de cuivre*, à peine soluble dans l'eau, est d'un bleu verdâtre. Il a pour formule,

$$C^{20}H^6CuAzO^4.$$

Le *sel d'argent*, qui est incolore, devient violet à la lumière. Il est insoluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl.PtCl^2,$$

cristallise dans l'eau bouillante en tables orangées, peu solubles à froid.

Par oxydation, à l'aide du permanganate, l'acide β-quinoléine-carbonique engendre l'acide γ-pyridine-tricarboné,

3°

Acide γ-quinoléine-carbonique.

Syn. : *Acide carboxycinchonique. — Acide cinchoninique.*

$$(Az : C^2OH = 1 : 4).$$

Il a été découvert par Willm et Caventou, en oxydant la cinchonine au moyen du permanganate de potassium. Weidel a constaté sa présence parmi les nombreux produits d'oxydation de la cinchonine par l'acide nitrique. Königs et Skraup ont conseillé l'emploi de l'acide chromique, en présence de l'acide sulfurique; en outre, ils ont établi sa véritable nature, en démontrant qu'il se dédouble en acide carbonique et quinoléine. Claus et Muchall conseillent l'emploi de l'acide nitrique d'une densité de 1,3, de préférence à l'acide chromique : par une longue ébullition, il se fait de l'acide cinchoninique, mêlé seulement avec une petite quantité de nitrodioxyquinoléine. Avec l'acide nitrique fumant, ce dernier corps se forme de préférence, accompagné d'acide pyridine-tricarbonique.

La cinchonidine, la cinchoténine et la cinchoténidine donnent de l'acide cinchoninique lorsqu'on les oxyde par l'acide chromique; il en est de même de la quinolépidine, dérivant de l'acide tétrahydrocinchoninique (Weidel).

Pour le préparer, on dissout 50 grammes de cinchonine dans l'acide sulfurique étendu; on ajoute peu à peu, à la solution chauffée au bain-marie, 100 grammes d'acide chromique dissous dans 2 litres d'eau, contenant en outre suffisamment d'acide sulfurique pour former du sulfate de chrome. Au bout de quatre heures environ, alors qu'une prise d'essai ne précipite plus par la potasse caustique en excès, on ajoute un excès d'eau de baryte, on porte à l'ébullition et on fait passer un courant d'acide carbonique. On filtre, on concentre et on précipite par l'acide chlorhydrique; on purifie le précipité par cristallisation dans l'eau bouillante.

Le rendement est de 50 % du poids de la cinchonine employée.

L'acide cinchoninique est en longues aiguilles, soyeuses, rappelant la caféine. Il retient une molécule d'eau, qu'il perd facilement à l'air. En évaporant lentement une dissolution aqueuse, il se dépose des cristaux tabulaires, efflorescents, ayant pour formule,

$$C^{20}H^7AzO^4 + 2H^2O^2.$$

Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, insoluble dans l'éther; l'alcool en prend 1,8 % à froid et 3 % à l'ébullition (W. et C.). Il est assez soluble dans l'eau acidulée.

Chauffé graduellement, il perd d'abord son eau de cristallisation, se ramollit vers 235°, puis fond à 254° et se décompose.

Oxydé par le permanganate, il se transforme en acide α-pyridine-tricarbo-

nique. Traité par l'acide nitrique, il se transforme en acides quinoléique et cinchoméronique. Avec l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient un acide tétrahydrocinchoninique.

Chauffé à 170-180° avec de l'acide sulfurique fumant, contenant de l'anhydride phosphorique, il y a formation d'acide cinchoninique α-sulfoné, que l'acide sulfurique fumant transforme au-dessus de 100° en un isomère, l'acide cinchoninique β-sulfoné (Weidel).

Fondu avec la potasse caustique, il fixe de l'oxygène pour donner un acide oxycinchoninique (Königs).

Chauffé au rouge sombre avec de la chaux, il se dédouble en acide carbonique et quinoléine, accompagnés d'un peu de β-diquinolyline,

$$C^{36}H^{12}Az^{2}.$$

Il se combine à la fois aux acides et aux bases.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{4}.HCl + H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles, que l'eau en excès dédouble, comme les sels suivants.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

est en lamelles allongées, jaune-orangé, caractéristiques, peu solubles dans l'eau. Il cristallise à chaud dans l'acide chlorhydrique, en prismes allongés à trois pans (W.).

Le *nitrate* est en prismes allongés, bien formés.

Le *sulfate*,

$$(C^{20}H^{7}AzO^{4})^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

se présente sous forme d'aiguilles épaisses.

Le *sel de potassium*,

$$C^{20}H^{6}KAzO^{4} + H^{2}O^{2},$$

est en masses mamelonnées, très solubles.

Le *sel de calcium* est à l'état anhydre, ou à l'état hydraté, avec un équivalent d'eau. Il se dissout à peine dans l'eau froide, un peu mieux à chaud.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{20}H^{6}CuAzO^{4},$$

est anhydre et caractéristique : d'abord sous forme d'un précipité amorphe,

vert pâle, il ne tarde pas à se transformer en lamelles d'un beau bleu violacé foncé.

Le *sel d'argent*,

$$C^{20}H^{6}AgAzO^{4},$$

est un précipité blanc cristallin.

ACIDE TÉTRAHYDROCINCHONINIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{11}AzO^{4}$.
Atom. . . $C^{10}H^{11}AzO^{2}$.

Il a été obtenu par Weidel en réduisant l'acide cinchoninique par le zinc et l'acide chlorhydrique[1].

Lorsqu'on chauffe 20 parties d'acide cinchoninique avec 28 parties d'étain et 100 parties d'acide chlorhydrique concentré, il se manifeste une vive réaction, le produit se colore en jaune, puis se décolore. On évapore au bain-marie, pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et on évapore jusqu'à cristallisation.

C'est un *acide-imidé*, peu stable, qui se dépose sous forme de grands cristaux, brillants, appartenant au système clinorhombique.

Lorsqu'on cherche à l'oxyder pour revenir au générateur, on n'obtient qu'un liquide sirupeux, faiblement acide, difficile à purifier, au sein duquel se déposent quelques cristaux, au bout de plusieurs semaines.

Distillé avec un grand excès de poudre de zinc, il donne de la *cincholépidine*, $C^{20}H^{9}Az$ (voy. : *lépidines*).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{11}AzO^{4}.HCl + aq,$$

est en gros cristaux, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool; la solution aqueuse est colorée en vert par le perchlorure de fer.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{11}AzO^{4}.HCl.PtCl^{2},$$

cristallise en larges lamelles, d'un jaune orangé, peu solubles dans l'eau froide (W. et C.).

1. Weidel. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 515; t. XXXVIII, 35.

Acide nitrosotétrahydrocinchoninique.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}Az^2O^6 = C^{20}H^{10}(AzO^2)AzO^4$.
Atom. . . $C^{10}H^{10}Az^2O^3 = C^{10}H^{10}(AzO)AzO^2$.

Une solution étendue et chaude de chlorhydrate d'acide tétrahydrocinchoninique est-elle additionnée de la quantité de nitrite d'argent nécessaire pour enlever le chlore, il se dépose par le refroidissement des aiguilles prismatiques, légèrement jaunâtres, fondant à 137°, à peine solubles dans l'eau froide et dans l'éther, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Ce dérivé nitrosé est très altérable (Weidel).

Acide méthyltétrahydrocinchoninique.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{15}AzO^4 = C^2H^2(C^{20}H^{11}AzO^4) + 2H^2O^2$.
Atom. . . $C^{11}H^{15}AzO^2 = C^{10}H^{10}(CH^3)AzO^2 + 2H^2O$.

Pour préparer ce dérivé méthylé, on pulvérise finement le chlorhydrate d'acide tétrahydrocinchoninique, on l'humecte avec de l'alcool méthylique et on le chauffe en tubes scellés à 100°, pendant trois ou quatre heures, avec trois fois son poids d'iodure de méthyle; en reprenant par l'alcool méthylique le produit de la réaction, il se dépose par concentration des aiguilles brillantes, qu'on redissout dans l'eau et qu'on traite par l'oxyde d'argent, jusqu'à ce que le précipité blanc d'abord formé passe au brun; le liquide filtré est traité par l'acide sulfhydrique et soumis à l'évaporation.

Il cristallise en aiguilles prismatiques, incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, à peine au contraire dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Il fond à 169-170°.

C'est une base faible, qui donne des combinaisons cristallisées avec les acides.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{10}(C^2H^3)AzO^4,HCl + H^2O^2,$$

s'obtient en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique et en évaporant.

Il est en grands cristaux incolores, très solubles dans l'eau chaude, appartenant au système monoclinique, et se décomposant déjà à la température de 100°.

L'*iodhydrate*,

$$C^{20}H^{10}(C^2H^3)AzO^4.HI + H^2O^2,$$

ressemble au sel précédent. Il est en beaux cristaux à peine colorés, appartenant au système monoclinique.

L'acide méthyltétrahydrocinchoninique n'est pas coloré par le perchlorure de fer. Sa solution précipite par le sous-acétate de plomb, mais non par l'acétate neutre; elle réduit à chaud la solution d'argent ammoniacale.

Acide acétyltétrahydrocinchoninique.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2O^2(C^{20}H^{11}AzO^4)$.
Atom. . . $C^{10}H^{10}(C^2H^3O)AzO^2$.

On chauffe pendant longtemps à 100°, avec un excès de chlorure d'acétyle, le chlorhydrate d'acide tétrahydrocinchoninique. En évaporant au bain-marie le produit de la réaction, on obtient un résidu sirupeux qui, repris par l'alcool, laisse déposer des cristaux.

Purifié par cristallisation dans l'eau, ce dérivé acétylé se présente sous forme de beaux cristaux, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids, assez solubles à chaud; sa saveur est amère. Il fond à 164°,5.

C'est un acide monobasique, dont les sels sont bien cristallisés. Il ne s'unit ni avec les acides, ni avec le chlorure de platine. Ses solutions ne sont pas précipitées par les sels d'argent ou de plomb; elles ne sont pas colorées par le chlorure ferrique.

ACIDE CHLOROCINCHONINIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^6ClAzO^4$.
Atom. . . $C^{10}H^6ClAzO^2$.

Il se prépare en attaquant par le perchlorure de phosphore l'acide β-oxycinchoninique et en décomposant par l'eau le chlorure formé.

Il cristallise à chaud dans l'alcool en aiguilles courtes (Königs).

Quinoléine-benzylbétaïne.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{13}AzO^4 + 3aq$.
Atom. . . $C^{17}H^{13}AzO^2 + 3aq = C^{10}H^6O^2AzC^7H^7 + 3Aq$.

Les produits d'addition de l'acide cinchoninique avec les chlorures alcooliques s'obtiennent en chauffant en vase clos, vers 150-170°, des quantités équimoléculaires des deux composants.

C'est ainsi que le bromure de benzyle fournit un produit d'addition,

$$C^{20}H^7AzO^4.C^{14}H^7Br,$$

qui cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 150°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'eau bouillante le décompose en acide bromhydrique et en quinoléine benzylbétaïne.

La quinoléine-benzylbétaïne est très hygroscopique, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme. Elle fond à 83-84° dans son eau de cristallisation, puis se solidifie vers 110°, pour fondre de nouveau vers 190°, mais en se décomposant.

La soude la dissout avec une coloration rouge intense; l'acide chlorhydrique précipite une substance qui cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, insolubles dans l'eau et les acides, solubles dans l'éther (Claus et Muchall).

ACIDES SULFOCINCHONINIQUES.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}AzO^{4}.S^{2}O^{6} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{10}H^{7}AzSO^{5} + H^{2}O = SO^{3}H.C^{6}H^{3}.C^{3}H^{2}Az(CO^{2}H)$.

1° *Acide-α.*

L'acide sulfurique ne donne pas directement de dérivé sulfoné avec l'acide cinchoninique, même à la température de 200°; mais on parvient au but en suivant la méthode de Barth et Senhofer, c'est-à-dire en chauffant l'acide organique en tubes scellés, vers 200°, avec de l'anhydride sulfurique.

On chauffe pendant cinq à six heures, à 170-180°, 10 parties d'acide cinchoninique, 20 parties d'acide sulfurique et 20 parties d'anhydride phosphorique. Le contenu des tubes étant repris par l'eau, la majeure partie de l'acide sulfoné reste indissoute. Au liquide filtré, qui en renferme une quantité notable, on ajoute un excès d'eau de baryte, pour précipiter les acides sulfurique et phosphorique; puis, après filtration, de l'acétate de plomb, qui précipite l'acide sulfoné; on met celui-ci en liberté par l'hydrogène sulfuré, on le réunit à celui qui s'est déposé en premier lieu, et on fait cristalliser le tout dans l'eau bouillante, additionnée au besoin de noir animal.

L'acide α-cinchoninique sulfoné est en cristaux tricliniques, qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation.

Rapport des axes : $a : b : c = 2,047 : 1 : 0,9954$; faces, a, c, m, n, p. Clivage d'après q—angles $mn = 52°,30$; $mc = 86°,29$; $cq = 50°$; $8pm = 45°,17$.

A 100°, il perd son eau de cristallisation. A la distillation sèche, il fournit un liquide huileux, l'*α-quinophénol;* il ne se décompose d'ailleurs qu'à une haute température, sans entrer en fusion.

Il est peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine. L'acétate de plomb précipite sa solution en blanc, l'acétate de cuivre en vert. C'est un acide bibasique, qui donne avec les bases des sels cristallisables.

Le *sel d'ammonium*,

$$C^{20}H^{5}(AzH^{4})AzO^{4}.S^{2}O^{6} + 2H^{2}O^{2},$$

est en beaux cristaux clinorhombiques.

Le *sel de potassium* cristallise en fines aiguilles soyeuses.

Le *sel de calcium*,

$$C^{20}H^5AzO^4.S^2O^6 + 5Aq,$$

constitue de petites aiguilles réunies en mamelons, fort peu solubles.

Le *sel de baryum*. — Il est en cristaux anorthiques, contenant 3 molécules d'eau, dont 2 se dégagent vers 150°, et la troisième seulement à 250°.

Sel de cuivre. — Cristaux verts, microscopiques, retenant une molécule d'eau.

Sel de plomb. — Fines aiguilles, soyeuses, avec une molécule d'eau.

Fondu avec de la potasse caustique, l'acide α-cinchoninique-sulfoné se transforme, à une température peu élevée, en acide α-oxycinchoninique, $C^{20}H^7AzO^6$.

2° *Acide β.*

Il prend naissance, en petite quantité, lorsqu'on chauffe à une haute température l'acide cinchoninique avec un mélange d'acide sulfurique et d'anhydride phosphorique.

On le prépare aisément en chauffant pendant huit à 10 heures, en tubes scellés, 4 parties d'acide α et 16 parties d'acide sulfurique, contenant une forte proportion d'anhydride sulfurique. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on filtre, on précipite l'acide sulfurique, par le carbonate de plomb, on filtre de nouveau et on concentre au bain-marie : l'acide β se dépose par le refroidissement.

Il est en fines aiguilles incolores, ayant pour formule

$$C^{20}H^7AzO^4.S^2O^6 + 2H^2O^2.$$

Il est assez soluble dans l'eau froide, beaucoup plus à chaud et dans l'alcool. A une haute température, il se charbonne, sans entrer en fusion.

Ses solutions aqueuses ne précipitent pas par le sous-acétate de plomb; mais avec l'acétate neutre il se forme un précipité blanc, soluble dans un excès de chacun des composants. Le nitrate d'argent précipite en blanc, et l'acétate de cuivre en bleu, dans les liqueurs concentrées.

Fondu avec 5 fois son poids de potasse caustique, il se transforme en acide β-oxycinchoninique.

Le *sel d'ammonium acide*,

$$C^{20}H^6(AzH^4)AzO^4.S^2O^6 + 2H^2O^2,$$

est en fines aiguilles, soyeuses, très solubles dans l'eau. On le prépare dans le vide au moyen d'une dissolution ammoniacale.

Le *sel de baryum*,

$$C^{20}H^5Ba^2AzO^4.S^2O^6 + H^2O^2,$$

s'obtient en saturant à chaud l'acide par le carbonate de baryum.

Petits prismes tronqués, peu solubles dans l'eau, ne devenant anhydres que vers 250°.

Le *sel de plomb*,

$$C^{20}H^5Pb^2AzO^4.S^2O^6 + 4H^2O^2,$$

qui se prépare comme le précédent, est en petites aiguilles irrégulières, à éclat nacré, peu solubles dans l'eau.

4°

Acide δ-quinoléine-carbonique.

Syn. : *acide quinoléine-m-benzocarbonique.* — Az : $C^2O^4H = 1 : 4'$).

Il a été préparé en premier lieu par Skraup et Schlosser, en chauffant pendant cinq heures, à 150°, un mélange de 18 parties d'acide m-nitrobenzoïque, 30 parties d'acide métamidobenzoïque, 50 parties de glycérine et 40 parties d'acide sulfurique concentré. On étend d'eau le produit de la réaction et on neutralise par la baryte; la solution filtrée est précipitée par les sels de plomb, de cuivre ou d'argent; le précipité, après un lavage rapide, est délayé dans l'acide chlorhydrique et décomposé par l'hydrogène sulfuré. En évaporant la solution, on obtient du chlorhydrate d'acide m-quinoléine-benzocarbonique.

Un autre procédé de préparation consiste à saponifier la m-cyanoquinoléine, provenant elle-même de l'acide m-quinoléine-sulfonique. Il suffit de chauffer ce cyanure, à 140-150°, avec deux fois son poids d'acide chlorhydrique concentré (Bedall et Fischer).

L'acide δ-quinoléine-carbonique est sous forme d'une poudre blanche, cristalline, fort peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, très soluble dans les acides dilués et dans les alcalis, insoluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Chauffé graduellement, il se sublime complètement; chauffé brusquement, il fond à une température supérieure au point d'ébullition du mercure.

Sa solution ammoniacale fournit des précipités, diversement colorés, avec le nitrate d'argent, les acétates de plomb et de cuivre, les chlorures ferrique, de calcium et de baryum, les nitrates de cobalt et de nickel.

Le *sel argentique*,

$$C^{20}H^6AgAzO^4 + 2H^2O^2,$$

est un sel blanc, très peu soluble dans l'eau.

Le *sel de calcium* se prépare au moyen du chlorure de calcium et du sel ammoniacal.

Il est en longues aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau bouillante, ayant pour formule

$$(C^{20}H^6CaAzO^4)^2 + C^{20}H^7AzO^4 + 6H^2O^2.$$

L'ébullition de l'acide avec de l'eau de chaux en léger excès, fournit un autre composé ayant pour composition

$$C^{20}H^6CaAzO^4 + H^2O^2.$$

Le *sel de cuivre*,

$$C^{20}H^6CuAzO^4 + H^2O^2,$$

se précipite sous forme d'une poudre verte, qui se transforme, au bout de quelques jours, en belles lamelles d'un bleu violacé.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl + Aq,$$

est sous forme d'aiguilles incolores, décomposables par l'eau ; il se dissout dans l'alcool absolu et perd à l'air sec son eau de cristallisation.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl.PtCl^2,$$

constitue de beaux feuillets jaunes, fort peu solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

Acide tétrahydroquinoléine-m-carboné.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{11}AzO^4$. Atom. . . $C^{10}H^{11}AzO^2$.

Il se prépare en chauffant l'acide libre au bain-marie avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Il se sépare un chlorostannite peu soluble, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré ; la solution acide et concentrée, saturée presque complètement par la soude, cède à l'éther un corps qui résulte de la fixation de 4 équivalents d'hydrogène :

$$C^{20}H^7AzO^4 + 2H^2 = C^{20}H^{11}AzO^4.$$

Il cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles anhydres, fusibles à 146-147°.

Le *dérivé nitrosé*,

$$C^{20}H^{10}(AzO^2)AzO^4,$$

s'obtient au moyen d'une dissolution acide et du nitrite de sodium. Il cristallise dans l'alcool en prismes magnifiques.

Le *dérivé méthylé, acide tétraméthylhydro-quinoléine-m-carboné* (acide kairoline-métacarbonique),

$$C^2H^2(C^{20}H^{11}AzO^4),$$

s'obtient en chauffant l'acide avec une quantité calculée d'iodure de méthyle. Il cristallise en belles aiguilles, fusibles à 164° (Fischer et Körner).

5°

Acide ε-quinoléine-carbonique.

Syn. : *acide quinoléine-p-benzocarbonique* (Az : CO^2H = 1 : 3').

Skraup et Schlosser chauffent, comme précédemment, un mélange de 18 parties d'acide p-nitrobenzoïque, 30 parties d'acide paramidobenzoïque, 50 parties de glycérine et 40 parties d'acide sulfurique. Le liquide laisse déposer, par le refroidissement, de petits cristaux constituant une combinaison du nouvel acide avec l'acide sulfurique. On neutralise les eaux mères par la baryte, on filtre et on précipite par le nitrate d'argent; le précipité, bouilli avec l'acide chlorhydrique, donne l'acide ε (Az : CO^2H = 1 : 3').

C'est une poudre blanche, légère, à peine soluble dans l'eau, un peu mieux dans l'alcool, très soluble dans les acides dilués et dans les alcalis. Il se sublime sans altération, se ramollit vers 260° et fond à 292°. Il se comporte avec les réactifs comme son isomère *méta;* l'acétate de cuivre donne un précipité bleuâtre, l'azotate de cobalt un précipité rougeâtre et floconneux.

Le *sel de calcium*,

$$C^{20}H^6CaAzO^4 + H^2O^2,$$

cristallise en prismes minces, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, qui possède une formule analogue, se prépare en traitant par l'acétate de cuivre une dissolution chaude de l'acide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl + H^2O^2,$$

est pulvérulent ou en longues aiguilles. Il se décompose lentement à l'air; toutefois, vis-à-vis de l'eau, il est un peu plus stable que le chlorhydrate de l'acide *méta*.

Le *chloroplatinate* est en petites aiguilles, groupées en croix, d'un jaune rougeâtre. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

6°

Acide ζ-quinoléine-carbonique.

$(Az : CO^2H = 1 : 2')$

L'oxydation de la métatoluquinoléine-α, par l'acide chromique, en solution acide, à une température de 150°, fournit un acide quinoléine-benzocarbonique, qui paraît être l'acide ζ (Skraup et Brunner). On le purifie en passant par le sel de baryum et par le sel de cuivre.

Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 247°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, surtout en présence de l'acide chlorhydrique. Il n'est pas coloré par le sulfate ferreux, mais il donne avec le chlorure ferrique une coloration jaune paille.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en prismes orangés, clinorhombiques.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl + H^2O^2,$$

cristallise dans le système triclinique.

Le *sel de cuivre*,

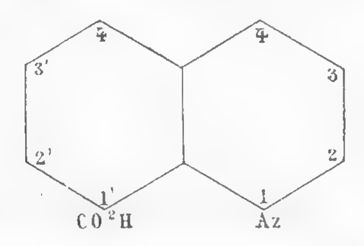
$$C^{20}H^6CuAzO^4 + 2H^2O^2,$$

est en petits cristaux sphériques, verts, microscopiques (S. et B.).

6°

Acide η-quinoléine-carbonique.

Syn. : *Acide quinoléine-o-benzocarbonique.* — $(Az : CO^2H = 1 : 1')$.



On chauffe à 150°, pendant trois heures environ, 15 parties d'acide o-amido-

benzoïque, 9 parties d'acide o-nitrobenzoïque, 20 parties de glycérine et 25 parties d'acide sulfurique. On étend d'eau, on précipite exactement l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on filtre et on évapore au bain-marie : le chlorhydrate du nouvel acide se dépose sous forme d'aiguilles. L'acide libre est isolé en divisant le sel en 2 parties, saturant l'une d'elles par l'ammoniaque et ajoutant ensuite la deuxième partie. On peut achever au besoin la purification en passant par le sel de cuivre.

L'acide η est en aiguilles qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation; il fond à 186-187°,5 et peut être sublimé sans altération. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, très soluble dans les acides et les alcalis.

Il précipite par les mêmes réactifs que les sels précédents. La solution de son sel ammoniacal se colore en rouge pourpre par le sulfate ferreux, puis il se produit un précipité brun-rouge et la liqueur se décolore: cette réaction est caractéristique.

Le *sel d'argent* est anhydre; celui de *cuivre* renferme de l'eau de cristallisation; il est à peine soluble dans tous les dissolvants.

Le *sel de calcium*,

$$2(C^{20}H^7CaAzO^4) + C^{20}H^7AzO^4,$$

cristallise en petites aiguilles.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl,$$

cristallise en prismes brillants, assez solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique. En évaporant sa solution aqueuse, il perd de l'acide chlorhydrique et laisse déposer un autre chlorhydrate,

$$(C^{20}H^7AzO^4)^2.HCl,$$

qui cristallise dans le système triclinique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.HCl.PtCl^2,$$

constitue de fines aiguilles orangées, très peu solubles dans l'eau froide, à peine dans l'acide chlorhydrique.

L'*iodométhylate*,

$$C^{20}H^7AzO^4.C^2H^3I,$$

est en fines aiguilles jaune d'or. On l'obtient en chauffant à 100° l'acide avec une molécule d'iodure de méthyle.

L'*hydrate* correspondant est cristallin; sa solution aqueuse, évaporée au

bain-marie, ne laisse pour résidu que l'acide η-quinoléine-carbonique (La Coste).

Acides oxycinchoniniques.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}AzO^{6}$.
Atom. . . $C^{10}H^{7}AzO^{3} = OH.C^{6}H^{3}.C^{3}H^{2}Az(CO^{2}H)$.

1° ACIDE α.

On le prépare au moyen de l'acide α-cinchoninique monosulfoné.

A cet effet, on dissout 40 grammes de ce dernier dans 750 centimètres cubes d'eau, on ajoute 200 grammes de potasse caustique, on évapore la solution et on chauffe le résidu, jusqu'à ce qu'une prise du produit fondu se dissolve rapidement et donne avec l'acide sulfurique un dégagement d'acide sulfureux. On dissout alors la masse dans 1500 grammes d'eau, on ajoute la quantité nécessaire d'acide sulfurique étendu pour saturer exactement la potasse : l'acide hydroxylé se précipite. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante et on achève la purification en passant par le sel de baryum, qu'on décompose finalement par l'acide sulfurique.

Il est en cristaux microscopiques, jaune clair, fondant à 254-256°. Il est très peu soluble dans l'eau bouillante et dans la benzine, davantage dans l'alcool et dans l'acide acétique.

La solution aqueuse n'est point colorée par le sulfate ferreux, mais le perchlorure y produit une coloration verte.

Par des distillations répétées, il se dédouble en acide carbonique et en o-quino-phénol; oxydé par le permanganate, il fournit un acide tricarbopyridique.

C'est un acide monobasique, qui donne avec les bases des dérivés peu stables.

Le *sel neutre de baryum*,

$$C^{20}H^{6}BaAzO^{6},$$

est sous forme d'aiguilles jaunes, agrégées.

Le *sel basique*,

$$C^{20}H^{5}Ba^{2}AzO^{6} + H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles.

Le *sel d'argent*,

$$C^{20}H^{6}AgAzO^{6}.C^{20}H^{7}AzO^{6} + H^{2}O^{2},$$

qu'on prépare au moyen de l'azotate d'argent, se précipite en flocons jaune

clair, qui se transforment rapidement en aiguilles microscopiques, à peine solubles dans l'eau.

Le *sel argentique*,

$$C^{20}H^{6}AgAzO^{6},$$

cristallise en petites aiguilles.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{6} + H^{2}O^{2},$$

est en fines aiguilles jaune-orangé, appartenant au prisme monoclinique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{6}.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

est en aiguilles jaunes, asbestoïdes, décomposables par l'eau, comme les précédentes (Weidel et Cobenzl).

2° ACIDE β.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}AzO^{6} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{10}H^{7}AzO^{5} + H^{2}O$.

Weidel l'a préparé en fondant l'acide β-sulfocinchoninique avec 5 fois son poids de potasse caustique.

Il cristallise en tables microscopiques, appartenant au système clinorhombique. Il est peu soluble dans l'eau chaude, et dans l'alcool, très soluble dans l'acide acétique et les acides minéraux.

Chauffé graduellement, il perd son eau de cristallisation vers 105° et fond vers 320°. A la distillation sèche, il se dédouble en gaz carbonique, et en β-oxyquinoléine. Oxydé par le permanganate de potassium, il engendre un acide tricarbopyridique.

Sa solution aqueuse précipite en blanc par le nitrate d'argent, en jaune par l'acétate de plomb, et le précipité se redissout dans un grand excès de réactif; elle n'est colorée ni par le sulfate ferreux, ni par le perchlorure de fer.

Le *sel de baryum*,

$$C^{20}H^{5}Ba^{2}AzO^{6},$$

se prépare en traitant l'acide, tenu en suspension dans l'eau chaude, par le carbonate de baryum. Il est en petits cristaux jaunâtres, facilement solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{6}.HCl + H^{2}O^{2},$$

est en fines aiguilles clinorhombiques, douées d'un bel éclat.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{6}.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

est en lamelles jaunes, brillantes, paraissant appartenir au système clinorhombique.]

3° ACIDE XANTHOQUINIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}AzO^{6}$.
Atom. . . $C^{10}H^{7}AzO^{3}$.

Il a été préparé par Skraup en chauffant pendant 6 heures, à 220-230°, l'acide quininique avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. A l'ouverture des tubes, il se dégage du chlorure de méthyle et le chlorhydrate du nouvel acide reste comme résidu, à l'état cristallin; l'eau suffit pour décomposer ce sel et mettre l'acide en liberté.

L'acide xanthoquinique est en petits grains cristallins, jaunes, qui fondent et se décomposent au-dessus de 300°, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'une oxyquinoléine à réactions phénoliques.

Il est très soluble dans les alcalis, ainsi que dans les acides. Ses solutions sont généralement colorées en jaune.

Le *sel d'argent*,

$$C^{20}H^{6}AgAzO^{6} + 2H^{2}O^{2},$$

est un précipité blanc, floconneux, devenant jaune par la dessiccation.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{20}H^{6}CuAzO^{6} + H^{2}O^{2},$$

est un précipité jaune clair, qui se transforme à chaud en une poudre brun-vert.

Le *sel de calcium* retient cinq molécules d'eau de cristallisation. Il cristallise en aiguilles orangées, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de baryum*, qui contient trois molécules d'eau, est en petits cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau froide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{6}.HCl + 2H^{2}O^{2},$$

est en aiguilles orangées, solubles dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique étendu, décomposables par l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{7}AzO^{6}.HCl.PtCl^{2} + 3H^{2}O^{2},$$

est en grandes aiguilles brunes, éclatantes.

Le *sulfate*,

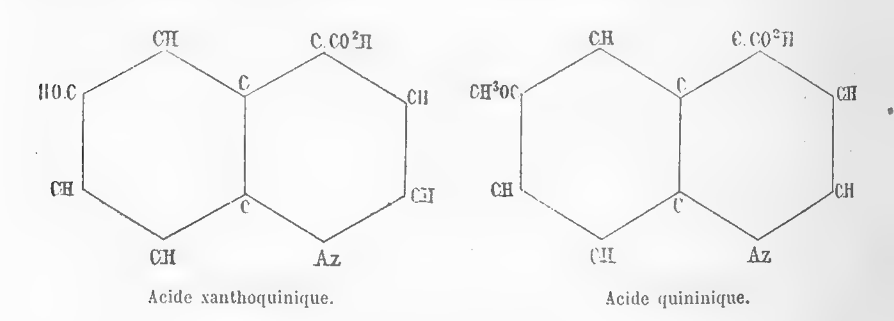
$$2(C^{20}H^{7}AzO^{6}).S^{2}H^{2}O^{8} + 3H^{2}O^{2},$$

est en cristaux jaunes, peu solubles dans l'alcool. On l'obtient en dissolvant l'acide dans de l'alcool acidulé avec de l'acide sulfurique.

Acide quininique.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{9}AzO^{6} = C^{2}H^{2}(C^{20}H^{7}AzO^{6})$.
Atom. . . $C^{11}H^{9}AzO^{3} = CH^{3}O.C^{9}H^{5}Az.CO^{2}H$.

L'acide quininique est un des dérivés par oxydation de la quinine et de la quinidine. C'est le dérivé méthylé de l'acide xanthoquinique, comme l'indiquent les schémas suivants, qui ont été proposés par Skraup :



Acide xanthoquinique. Acide quininique.

Chauffé à 220° avec de l'acide chlorhydrique, l'acide quininique perd du chlorure de méthyle et se transforme en acide xanthoquinique; chauffé seul, il dégage de l'acide carbonique et on obtient de la p-oxyquinoléine. C'est donc à la fois un dérivé carboxylé et méthoxylé de la quinoléine. Ce qui fait l'intérêt de ces composés à fonction complexe, c'est que leur étude fait concevoir l'espoir de remonter jusqu'à leur générateur commun, la quinine, dont la synthèse sera sans doute faite un jour.

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours la quinine, à l'ébullition, avec de l'acide nitrique, il y a production d'acides oxalique et cinchoméronique ou dicarbopyridique, dernier corps identique avec celui que fournit la cinchonine; on obtient le même résultat avec le permanganate de potassium. Toutefois les produits sont différents avec une quantité limitée de permanganate : il y a formation d'une base oxygénée et d'acide formique :

$$\underbrace{C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}}_{\text{Quinine.}} + 4O^{2} = C^{2}H^{4}O^{4} + \underbrace{C^{38}H^{22}Az^{2}O^{8}}_{\text{Quinétine.}}$$

La *quinétine* cristallise dans l'alcool bouillant en prismes incolores peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther, surtout à chaud; elle retient

quatre molécules d'eau, qu'elle perd à 120°; un peu au-dessous de cette température, elle se décompose sans entrer en fusion.

Elle est accompagnée, dans cette oxydation, d'une petite quantité d'acide quininique, que l'on prépare plus facilement au moyen de l'acide chromique.

On chauffe 10 grammes de sulfate de quinine, dissous dans 250 grammes d'eau et 30 grammes d'acide sulfurique; le mélange étant porté à l'ébullition, on y ajoute lentement 20 grammes d'acide chromique. Après 2 heures, on sature avec 80 grammes de potasse caustique, dissoute dans 500 centimètres cubes d'eau; on filtre pour séparer l'oxyde chromique, on neutralise par l'acide sulfurique, on ajoute de l'alcool pour se débarrasser du sulfite de potassium et on concentre au bain-marie : l'acide quininique cristallise, tandis que les eaux mères retiennent un produit incristallisable. On le purifie par cristallisation dans l'acide sulfurique dilué.

En remplaçant la quinine par son isomère, la quinidine, on arrive exactement au même résultat.

L'acide quininique cristallise en longs prismes jaunâtres, très peu solubles dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau chaude, l'éther et la benzine, fort solubles dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués; il se dissout dans l'alcool avec une fluorescence bleue, qui disparaît par l'addition de l'eau ou d'un acide. Il fond à 280° (non corr.), mais en se décomposant.

Il se combine à la fois aux bases et aux acides.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{22}H^{9}AzO^{6}.HCl + 2H^{2}O^{2},$$

constitue des cristaux jaunes, volumineux, anorthiques, décomposables par l'eau, perdant à l'air sec une partie de leur eau de cristallisation.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{9}AzO^{6}.HCl.PtCl^{2} + 2H^{2}O^{2},$$

est sous forme de longues aiguilles, d'un jaune clair. Les eaux mères fournissent à l'évaporation un autre sel anhydre, qui cristallise en gros prismes orangés.

Skraup n'est pas parvenu à préparer le dérivé acétylé de l'acide quininique.

Le *sel de calcium*,

$$C^{22}H^{8}CaAzO^{6} + H^{2}O^{2},$$

se prépare en attaquant à chaud l'acide par un lait de chaux.

Aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau, fournissant à la distillation sèche un liquide huileux dont l'odeur rappelle celle de la coumarine.

Le *sel de baryum*,

$$C^{22}H^{8}BaAzO^{6} + 2H^{2}O^{2},$$

est plus soluble que le précédent. Il se prépare de la même manière.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{22}H^{8}CuAzO^{6} + H^{2}O^{2}.$$

cristallise en aiguilles. On le prépare en ajoutant de l'acétate de cuivre à une dissolution acétique de l'acide.

Le *sel d'argent*,

$$C^{22}H^{8}AgAzO^{6},$$

est un précipité cristallin, qui prend naissance lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une solution ammoniacale de l'acide.

L'oxydation de l'acide quininique conduit à l'acide tricarbopyridique, trouvé par Hoogewerff et Van Dorp parmi les produits d'oxydation de l'acide cinchonique.

Pour opérer cette transformation, on chauffe au bain-marie de l'acide quininique avec une solution de potasse caustique, on ajoute du permanganate de potassium, soit trois équivalents d'oxygène par molécule d'acide. Après filtration, on sature exactement par l'acide sulfurique, on filtre et on ajoute de l'alcool pour précipiter le sulfate de potassium formé ; on évapore l'alcool et on précipite l'acide carbopyridique par le nitrate d'argent, ce qui fournit un sel argentique, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré (Skraup).

4° ACIDE CYNURÉNIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}AzO^{6} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{10}H^{7}AzO^{3} + H^{2}O$.

Syn.: *Acide kynurénique.*

Il a été découvert par Liebig dans l'urine de chien. Rarement cette dernière est assez riche pour qu'il s'y dépose spontanément : il faut l'évaporer au tiers, soit directement, soit après un traitement par l'acétate de plomb et l'hydrogène sulfuré ; on acidule avec de l'acide chlorhydrique et on abandonne le tout dans un endroit frais.

Pour purifier l'acide qui se dépose, on le dissout dans l'ammoniaque étendue, ce qui élimine l'acide urique, on décolore par le charbon et on précipite à chaud par l'acide chlorhydrique. Il faut répéter deux ou trois fois ce traitement pour avoir un produit tout à fait pur.

Il cristallise en aiguilles brillantes, à 4 pans ou en fines aiguilles incolores, soyeuses, pulvérulentes. Il retient alors une molécule d'eau, qu'il perd à 150°. Il est si peu soluble dans l'eau qu'il exige environ 1000 parties d'eau bouillante pour se dissoudre ; il est assez soluble dans les acides concentrés ; l'alcool bouillant en prend une assez grande quantité, l'éther des traces seulement. Chauffé avec précaution, il fond à 257-258°, en dégageant de l'acide carbonique et en laissant pour résidu une oxyquinoléine, la cynurine. L'eau de brome

détermine déjà à froid ce dédoublement, mais la base se transforme alors en un dérivé bromé (Brieger).

L'acide nitrique et l'acide iodhydrique, même à chaud, n'exercent pas sur lui d'action sensible. Avec la potasse en fusion, il n'y a pas formation de composé aromatique; mais l'acide chlorhydrique à 240°, ou mieux la poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène, fournissent de la quinoléine :

$$C^{20}H^7AzO^6 + H^2 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{18}H^7Az.$$

C'est un acide monobasique faible, qui rougit le tournesol, sans pouvoir décomposer le carbonate de baryum ; mais il s'unit aussi à l'acide chlorhydrique pour engendrer une combinaison,

$$C^{20}H^7AzO^6HCl,$$

que l'eau décompose aisément (B.).

Le *sel d'ammonium*,

$$C^{20}H^6(AzH^4)AzO^6,$$

est un sel anhydre, très soluble dans l'eau.

Le *sel de potassium*,

$$C^{20}H^6KAzO^6 + 2H^2O^2,$$

est en aiguilles soyeuses, efflorescentes, très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum*,

$$C^{20}H^6BaAzO^6 + 2H^2O^2,$$

est en aiguilles incolores, parfois groupées en étoiles, fort peu solubles dans l'eau pure, davantage dans l'eau de baryte, le gaz carbonique précipitant de cette dernière solution du carbonate et du cynurénate de baryum.

Le *sel de calcium* a pour formule

$$C^{20}H^6CaAzO^6 + H^2O^2.$$

Aiguilles fines, soyeuses, un peu plus solubles que les précédentes.

Le *sel de cuivre* contient également une molécule d'eau. Précipité vert jaunâtre, cristallin, à peine soluble.

Le *sel d'argent*,

$$C^{20}H^6AgAzO^6 + H^2O^2,$$

est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, même à chaud.

L'acide cynurique paraît exister normalement dans l'urine de tous les chiens, mais sa proportion est soumise à des variations considérables ; elle augmente avec la quantité de viande ingérée par l'animal et diminue avec un régime amylacé (Voit et Richter).

5° ACIDE β-OXYCINCHONINIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^7AzO^6 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^{10}H^7AzO^3 + H^2O$.

Syn. : *Acide β-oxycinchonique.*

Il a été préparé par Weidel en fondant l'acide β-sulfocinchoninique avec cinq fois son poids de potasse caustique.

Il cristallise en tables microscopiques, légèrement jaunâtres, appartenant au système clinorhombique. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, très soluble dans l'acide acétique et les acides minéraux ; il fond à 315-320°. A la distillation sèche, il se dédouble en acide carbonique et en β-oxyquinoléine. Le permanganate de potassium le transforme en un acide tricarbopyridique.

La solution aqueuse n'est pas colorée par le sulfate ferreux et par le perchlorure de fer. Elle précipite en blanc par le nitrate d'argent ; en jaune, par l'acétate de plomb, mais le précipité est soluble dans un grand excès de réactif.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^7AzO^6.HCl + H^2O^2,$$

est un sel doué d'éclat, en aiguilles clinorhombiques.

Le *sel de baryum*,

$$C^{20}H^5Ba^2AzO^2,$$

se prépare en mettant l'acide en suspension dans l'eau chaude et en saturant par le carbonate de baryum.

Il est en petits cristaux jaunâtres, aisément solubles dans l'eau.

II

ACIDES QUINOLÉINE-DICARBONIQUES.

ACIDE ACRIDIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^7AzO^8 + 2H^2O^2$.
Atom. . . $C^{11}H^7AzO^4 + 2H^2O = C^9H^5Az.(CO^2H)^2 + 2H^2O$.

Lorsqu'on oxyde l'acridine avec un excès de permanganate de potassium, il se forme des acides solubles dans l'éther, qui paraissent identiques avec ceux qu'on obtient avec la quinoléine. Les résultats sont différents lorsque l'oxydation est ménagée.

On fait dissoudre 10 grammes de chlorhydrate d'acridine dans un peu d'eau chaude et on y fait tomber, goutte à goutte, une solution de 60 grammes de permanganate dans un litre d'eau ; on ajoute un léger excès de soude au chlorhydrate et on chauffe le tout au bain-marie pendant 36 heures ; on filtre et on acidule avec de l'acide chlorhydrique. Après quelques heures, il se dépose des aiguilles, dont la proportion augmente par une addition d'éther. On purifie l'acide brut par cristallisation dans l'eau chaude.

Il est en aiguilles peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, solubles dans l'alcool. Chauffé avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, il se convertit en tables brunes, qui ne retiennent plus qu'une molécule d'eau ; il en est de même lorsqu'on le chauffe à 70°. A 120-130°, il devient anhydre, perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en acide quinoléine-monocarbonique.

L'acide acridique est bibasique.

Chauffé avec de la chaux éteinte, il se scinde en acide carbonique et en quinoléine. Vers la fin de la distillation, il se forme un peu d'indol, mélangé à un produit huileux, dont la proportion augmente, si l'on emploie de la chaux vive (Caro et Graebe).

III

ACIDES QUINOLÉINE-TRICARBONIQUES.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^7AzO^{12}$.
Atom. . . $C^{12}H^7AzO^6 = C^9H^4Az(CO^2H)^3$.

Un seul acide de cette formule a été signalé jusqu'ici, celui qui dérive de la méthylacridine,

$$C^2H^2(C^{26}H^9Az).$$

Cette base s'oxyde lentement sous l'influence du permanganate de potassium. On obtient finalement un acide sirupeux, très soluble dans l'eau, dont le sel ammoniacal neutre est précipité par le chlorure de baryum, l'azotate d'argent et l'acétate de plomb.

D'après l'analyse du sel d'argent, ce composé est un acide quinoléine-tricarbonique (Bernthsen et Bender).

CHAPITRE XVI

NAPHTYLAMINES

On connait aujourd'hui deux naphtylamines α et β, correspondant aux naphtols α et β, et possédant la même formule $C^{20}H^{9}Az$.

La première a été découverte par Zinin, vers 1850, à la suite de ses belles recherches sur la réduction des corps nitrés par le sulfhydrate d'ammoniaque. Piria l'obtint ensuite en décomposant les thionaphtamates, qui résultent de l'action du sulfite d'ammonium sur la nitronaphtaline. Depuis cette époque, plusieurs autres procédés de préparation ont été indiqués. Elle a été étudiée par plusieurs chimistes, notamment par Laurent, Béchamp, Roussin, Schiff, Perkin et Church, Beilsten et Kuhlberg, Griess ; plus récemment, par Klobukowski, Claus et Graeff, Hantzsch, Landshoff, Streiff, Rother, etc.

L'isomère β a été découverte en 1875 par Liebermann et Scheiding, en prenant pour point de départ le bromonitrosonaphtalide. Elle a été étudiée par Œhler, Merz et Weith, Benz, Hantzsch, Cosiner.

I

α-NAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{9}Az = C^{20}H^{6}(AzH^{3})$.
Atom. . . $C^{10}H^{9}Az = C^{10}H^{7}.AzH^{2}$.

Syn.: *Naphtalidam*, — *Naphtalidine*, — *Amidonaphtaline*.

Préparation.

1° *Procédé de Zinin :*

On met la nitronaphtaline dans 10 parties d'alcool concentré, on ajoute de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout le corps nitré soit dissous ; après 24 heures, on chasse l'alcool et le liquide se sépare en deux couches : l'inférieure est de la naphtylamine, et la supérieure une solution de ce corps dans l'alcool faible. On transforme le tout en sulfate, qu'on purifie par

plusieurs cristallisations dans l'eau ; on met la base en liberté par l'ammoniaque.

Ce procédé, ainsi que celui de Piria, fondé sur la décomposition des thionaphtamates par l'acide sulfurique, a été remplacé par d'autres procédés plus avantageux.

2° *Procédé Béchamp :*

On traite dans une cornue un mélange de 2 parties de nitronaphtaline et de 3 parties de limaille de fer par une quantité d'acide acétique ordinaire, suffisante pour immerger le tout ; on chauffe et la réaction commence dès que le corps nitré entre en fusion ; il faut alors enlever le feu, car l'action est très énergique. Lorsque cette dernière est terminée, on distille un bain de sable, et on recueille ce qui passe vers 300°. On fractionne de nouveau le produit obtenu.

Suivant Schützenberger et Willm, l'acétate ferreux détermine, en outre, la formation d'une autre base, la *phtalamine*,

$$C^{20}H^{9}AzO^{4},$$

dont le sulfate est plus soluble que celui de la naphtylamine.

On a propoposé de modifier le procédé Béchamp ainsi qu'il suit :

On fond dans une capsule 3 parties de nitronaphtaline, on y mêle intimement 2 parties seulement de limaille de fer, puis on ajoute 2 parties d'acide acétique concentré. Lorsque la réaction, qui est très vive, est terminée, on additionne la masse de 1 partie 1/2 de chaux vive et on distille à la cornue. La base est rectifiée dans un courant d'hydrogène. Il faut employer de la chaux vive, car la chaux éteinte régénère en partie la naphtaline (Wildes).

3° *Procédé Roussin :*

On place dans un ballon 1 partie de nitronaphtaline, 6 parties d'acide chlorhydrique du commerce et une quantité de limaille d'étain telle, que le métal atteigne la surface du liquide ; le ballon, qui ne doit être rempli qu'à moitié, est chauffé au bain-marie et agité de temps en temps. Dès que l'action commence, elle est énergique, la nitrobenzine disparaît et la liqueur devient limpide ; on la verse dans de l'acide chlorhydrique et il se dépose par le refroidissement une bouillie cristalline, qu'on fait égoutter et qu'on comprime énergiquement. Le chlorhydrate, ainsi obtenu, est desséché, et dissous dans l'eau ; la dissolution est traitée par l'hydrogène sulfuré et filtrée bouillante sur un filtre mouillé, pour retenir quelque traces de matières résineuses.

4° *Procédé industriel :*

On opère dans des appareils semblables à ceux qui servent à réduire la nitrobenzine ; on n'emploie pas d'appareil à condensation, la naphtylamine étant difficilement entraînée par la vapeur d'eau. On chauffe 1 partie de nitronaphtaline, vers 80-90°, avec la moitié de son poids d'eau, on ajoute successivement

1 partie de limaille de fer et 1/2 partie d'acide chlorhydrique. La réduction effectuée, on ajoute la quantité de chaux nécessaire pour saturer les acides. Le produit brut est étendu sur des plaques de tôle, qu'on introduit dans des fours spéciaux, où la distillation est favorisée par un courant de vapeur d'eau surchauffée.

La naphtylamine prend encore naissance dans diverses réactions chimiques:

1° Lorsqu'on chauffe l'α-naphtol avec l'acétamide ; elle est alors accompagnée de beaucoup d'acétonaphtalide.

2° Lorsqu'on traite par la potasse alcoolique, ou par l'amalgame le sodium, la nitronaphtaline ou l'acide nitro-α-naphtaline-sulfonique. (Klobukowski — Claus et Graeff).

Propriétés.

La naphtylamine-α se présente sous forme d'aiguilles incolores, fines, soyeuses et aplaties, devenant rapidement violettes au contact de l'air; son odeur est forte, tenace, désagréable. Elle fond à 50° et bout vers 300°, sans subir d'altération; elle est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'abri de l'air et de la lumière, elle se conserve indéfiniment.

Le chlore la transforme en chlorhydrate et en matières résineuses; l'acide nitrique nitreux la convertit en azodinaphtylamine; l'oxychlorure de phosphore, en trinaphtylphosphamide (Schiff.); l'acide cyanique, en naphtylurée.

En solution alcoolique, elle donne avec l'essence de moutarde l'*allylnaphtylsulfocarbamide* (Zuien); avec le sulfocyanate de phényle, le *phényl-naphtylsubfocarbamide* (Hofmann); avec le sulfure de carbone, le *dinaphtylsulfocarbamide* (Laurent, Delbos).

Lorsqu'on la fond et qu'on la traite par un courant gazeux de cyanogène, on obtient la *ménaphtylamine* ou *dinaphylguanidine*, $C^{42}H^{17}Az^{3}$ (Perkin).

Soumise à l'influence des agents oxydants, ainsi que ses sels, elle donne lieu à une réaction caractéristique : le perchlorure de fer, le nitrate d'argent, le bichlorure d'or, et, en général, tous les corps oxydants, les uns immédiatement, les autres au bout de quelque temps, déterminent la formation d'un précipité de couleur azurée, passant bientôt au pourpre. C'est un produit d'oxydation, la *naphtaméine* de Piria ou *oxynaphtylamine*, $C^{20}H^{9}AzO^{2}$.

Chauffée avec le nitrate de mercure ou le chlorure d'étain, il y a formation de matières colorantes rouges, qui ont été utilisées dans l'industrie. (Scheurer-Kestner).

En traitant la naphtylamine par l'oxyde de plomb, Schichutzky a obtenu une petite quantité d'azonaphtaline. Le mélange chromique transforme la naphtylamine en α-naphtoquinon (Nötling et Reverdin).

L'acide azoteux fournit des produits variés, suivant les conditions de l'expérience.

En chauffant en tubes scellés, à 180-200°, un mélange de 3 parties de naph-

tylamine, 3 parties d'alcool méthylique et 4 parties de chlorure de zinc, Hantzsch a obtenu du méthylnaphtol :

$$C^{20}H^9Az + C^2H^4O^2 = AzH^3 + C^2H^2(C^{20}H^8O^2).$$

SELS DE NAPHTYLAMINE.

Chlorhydrate.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9Az.HCl$.
Atom. . . $C^{10}H^9Az.HCl$.

Il prend naissance dans la réduction de la nitronaphtaline par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique. Piria l'a obtenu en décomposant un thionaphtamate alcalin par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en fines aiguilles, soyeuses, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. On ne peut pas le purifier par des cristallisations répétées, car, en présence de l'eau, il se colore rapidement à l'air. Chauffé graduellement, il se sublime partiellement.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^9Az.HCl.PtCl^2,$$

est un précipité jaune, peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'alcool et dans l'éther; il se dépose sans altération, par le refroidissement, d'une solution aqueuse et bouillante.

Le *chloromercurate* s'obtient en précipitant par le sublimé une solution alcoolique de naphtylamine. C'est un précipité soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne à l'état cristallin.

Bromhydrate.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9Az.HBr$.
Atom. . . $C^{10}H^9Az.HBr$.

On le prépare en décomposant par le bromure de baryum une solution alcoolique concentré de sulfate de naphtylamine (Schiff).

Il est en cristaux peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool,

Azotate.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{9}Az.AzO^{6}H$.
Atom. . . $C^{10}H^{9}Az.AzO^{3}H$.

La naphtylamine se dissout dans l'acide azotique étendu et bouillant, en donnant un liquide incolore, parfois rougeâtre. Par le refroidissement, il se dépose de petites paillettes brillantes d'azotate de naphtylamine.

Sulfate.

Formules { Équiv. . . $(C^{20}H^{9}Az)^{2}.S^{2}H^{2}O^{8}$.
Atom. . . $(C^{10}H^{9}Az)^{2}.H^{2}SO^{4}$.

On dissout la base dans l'acide sulfurique concentré, légèrement chauffé : la solution limpide se remplit brusquement de cristaux, lorsqu'on y ajoute un peu d'eau. Le sel paraît retenir deux molécules d'eau (Willm et Schützenberger).

Le *phosphate* est en aiguilles fines, fort solubles dens l'eau et dans l'alcool.

Bisulfite.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{9}Az.S^{2}H^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{10}H^{9}Az.H^{2}SO^{3}$.

Il cristallise en lamelles nacrées, qui perdent à l'air de l'acide sulfureux (Papasogli).

En ajoutant à son soluté de l'essence d'amandes amères, il se forme des cristaux décomposables à 100°, ayant pour formule

$$C^{20}H^{9}Az.S^{2}H^{2}O^{6} + C^{14}H^{6}O^{2}.$$

Platinocyanure.

Formules { Équiv. . . $PtCy(AzH^{3})(C^{20}H^{7})Cy$.
Atom. . . $PtCy^{2}[AzH^{3}(C^{10}H^{7})AzCy]^{2}$.

Cristaux rhombiques, de couleur grise, peu solubles dans l'eau, qu'on obtient en traitant le sulfate de naphtylamine par le cyanure de platine et le cyanure de baryum (Scholz).

Oxalates.

1° *Sel neutre* $2C^{20}H^{9}AzC^{4}H^{2}O^{8}$.

Paillettes minces, argentines, groupées en étoiles, laissant à la distillation sèche un résidu de dinaphtyloxamide, que l'action prolongée de la chaleur transforme en dinaphtylurée, $C^{2}H^{2}(C^{20}H^{7})Az^{2}O^{2}$ (Einin).

2° *Sel acide* $C^{20}H^{4}Az(C^{4}H^{2}O^{8})$.

Cristaux mamelonnés blancs, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

A la distillation sèche, on obtient un mélange de naphtylformamide et de dinaphtyloxamide, qu'on sépare au moyen de l'alcool bouillant, qui laisse indissous le dernier corps. A une température plus élevée, le naphtylformamide perd de l'eau et se transforme en *cyanure de naphtyle*, qui passe à la distillation (Hofmann).

Le *picrate d'α-naphtylamine*,

$$C^{20}H^{9}Az.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

se prépare en mélangeant des dissolutions alcooliques chaudes de base et d'acide picrique.

Prismes brillants, d'un jaune verdâtre, fondant à 161°, en se décomposant.

Ce sel exige pour se dissoudre, à 20°, 1114,5 parties d'eau et 24,82 parties d'alcool (Smolka).

II

β-NAPHTYLAMINE.

Elle a été préparée par Liebermann et Scheiding en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'α-bromo-β-nitronaphtaline de Liebermann, fusible à 131-132°.

On l'a ensuite obtenue :

1° Au moyen du β-naphtol avec l'ammoniaque (La Badische), ou avec le chlorure de zinc ammoniacal (Merz et Weith).

2° En chauffant à 200°, pendant 24 heures, le β-naphtalate de sodium avec le chlorure de zinc ammoniacal (Œhler).

D'après Benz, on obtient un bon rendement lorsqu'on ajoute au β-naphtol quatre fois son poids de chlorure de calcium ammoniacal, et qu'on chauffe le mélange, d'abord pendant 2 heures à 230-250°, puis pendant 6 heures à 270-280°. Le rendement est de 80 % du naphtol employé, indépendamment de 14 % de dinaphtylamine.

Pour purifier la base, on reprend le produit brut de la réaction par l'eau acidulée bouillante, qui dissout la base et le naphtol ; on précipite par la soude, on chauffe et on fait cristalliser le résidu insoluble dans la benzine bouillante.

La β-naphtylamine se rencontre, en petites quantités, parmi les produits secondaires de la réduction de la nitronaphtaline. C'est elle qui donne une fluorescence bleue aux eaux mères du chlorhydrate de naphtylamine, préparé industriellement.

Elle cristallise en lamelles incolores, brillantes, fusibles, à 112°, bouillant à 294° ; elle ne possède par l'odeur de la naphtylamine ordinaire et ses réactions sont différentes. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; ses solutions possèdent une fluorescence bleue caractéristique.

Avec les oxydants, comme le perchlorure de fer, l'acide chromique, le chlorure de chaux, l'alcool contenant de l'acide nitreux, elle ne donne pas les colorations si nettes de son isomère.

Lorsqu'on dirige un courant d'acide azoteux dans un mélange de β-naphtylamine, d'acide sulfurique et d'eau, et qu'on ajoute de l'alcool éthéré à la solution, il se précipite de fines aiguilles jaunes de diazonaphtaline ; ce dernier, décomposé par l'eau bouillante, fournit le β-naphtol fusible à 122° (Palm).

Bouillie avec de l'acide formique, d'une densité de 1,2, elle se transforme en *formyl*-β-*naphtalide*, fusible à 120° ; avec le chlorure de benzoyle, en *benzoyl*-β-*naphtalide* fusible à 141-143°. Fondue avec l'acide chloracétique, le produit de la réaction, repris par l'acide chlorhydrique dilué, laisse un résidu qui cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 70°, constituant le *glycol*-β-*naphtalide*, etc.

Elle se combine avec les acides pour former des sels cristallisables, précipitables par l'ammoniaque.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^9Az.HCl,$$

est en lamelles incolores, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'acide chlorhydrique dilué.

Sulfate. — Lamelles incolores, peu solubles dans l'eau froide.

Azotate. — Lamelles incolores relativement peu solubles dans l'eau froide.

Picrate. — Longues aiguilles jaunes, très solubles dans l'alcool, fondant vers 159°, en se décomposant.

L'*acéto*-β-*naphtalide* se prépare en chauffant la base avec une fois et demie son poids d'acide acétique glacial. Elle est en lamelles brillantes, fusibles à 132°, ayant pour formule $C^4H^8O^2(C^{20}H^9Az)$.

En ajoutant du brome à la solution acétique du corps précédent, on obtient de petites aiguilles, fusibles à 134-135°, constituant le *bromacéto*-β-*naphtalide*.

En remplaçant le brome par l'acide azotique fumant, on obtient un dérivé mononitré, cristallisant en longues aiguilles jaunes, fusibles à 123°,5, soluble

dans l'alcool, l'acide acétique et la benzine, et que la soude transforme en α-nitro-β-naphtol.

Produits de substitution des naphtylamines.

CHLORONAPHTYLAMINES.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{8}ClAz = (C^{20}H^{5}Cl)AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{10}H^{8}ClAz = C^{10}H^{6}Cl.AzH^{2}$.

1° α_1 α_2-*chloronaphtylamine* [1].

Elle a été obtenue par Atterberg en réduisant l'α-chloronitronaphtaline. Elle fond à 85-86°. Son chlorhydrate a pour formule $C^{20}H^{8}ClAz.HCl$.

2° α_1-α_1 *chloronaphtylamine*,

La naphtaline γ-dichlorée donne avec l'acide nitrique un dérivé mononitré, $C^{20}H^{5}(AzO^{2})Cl^{2}$, que l'action prolongée de l'étain et de l'acide chlorhydrique transforme en *chlorostannite de monochloronaphtylamine*,

$$C^{20}H^{6}(AzH^{2})Cl.HCl,Sn^{2}Cl^{4}.$$

Ce corps, qui cristallise en belles lamelles peu solubles, est transformé en chlorhydrate et celui-ci, traité par l'ammoniaque, fournit la base libre.

C'est une base faible, fusible à 93-94°, ne possédant point l'odeur de son isomère.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{8}ClAz.HCl + H^{2}O^{2},$$

cristallise en prismes allongés; il perd son eau de cristallisation à 100°; sa solution aqueuse n'est pas précipitée par l'acide sulfurique.

Le *sulfate acide*,

$$C^{20}H^{8}ClAz.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en lamelles allongées, difficilement solubles; l'eau le dissocie partiellement à l'ébullition.

1. Pour les notations, voyez *Carbures d'hydrogène*, t. I, 475 (chimie organique).

Ces sels dissous sont colorés en vert grisâtre par le perchlorure de fer; il se produit ensuite un précipité.

La distillation sèche du chlorostannite avec la chaux donne des gouttelettes ayant l'odeur de la naphtylamine, et reproduisant la réaction caractéristique de cette dernière avec le perchlorure de fer.

L'addition de nitrite de potassium et d'acide chlorhydrique au chlorhydrate engendre un produit brunâtre, qui fournit à la distillation, avec la vapeur d'eau, une masse cristalline, que l'alcool laisse déposer en cristaux rhomboédriques bien formés.

Seidler a remarqué que lorsqu'on prépare la naphtaline par l'étain et l'acide chlorhydrique, selon la méthode de Roussin, puis qu'on abandonne le mélange de base et de protochlorure pendant plusieurs semaines au contact de l'air, il se forme une certaine quantité de chloronaphtylamine, fusible à 98°, qu'on isole par des cristallisations fractionnées dans la benzine. On peut supposer que le protochlorure d'étain se transforme en perchlorure et que celui-ci réagit ensuite sur la naphtylamine. D'ailleurs, en abandonnant à l'air pendant quatre semaines, un mélange de naphtylamine et de perchlorure, on constate la formation d'une naphtylamine chlorée, soluble dans l'alcool et dans l'éther (Atterberg). Si, pour activer la réaction, on opère à chaud, le groupe amidé est attaqué, avec formations de matières colorantes.

3° *Dichloronaphtylamines.*

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^7Cl^2Az = (C^{20}H^4Cl^2)AzH^3$.
Atom. . . $C^{10}H^7Cl^2Az = C^{10}H^6Cl^2.AzH^2$.

1° β-*dichloronaphtylamine.*

La naphtaline-β dichlorée est vivement attaquée par l'acide azotique, d'une densité de 1,45; on étend d'eau et on fait cristalliser dans l'alcool. Après un très grand nombre de cristallisations, on obtient un dérivé nitrodichloré

$$C^{20}H^5(AzO^4)Cl^2Az,$$

que le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique transforme en un sel double

$$C^{20}H^5(AzH^2)Cl^2Az.HCl + Sn^2Cl^4,$$

qui cristallise en aiguilles incolores, décomposables par l'eau bouillante.

En précipitant l'étain par l'hydrogène sulfuré, on obtient un *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^7Cl^2Az.HCl,$$

qui cristallise en aiguilles incolores et anhydres.

Le *sulfate*,

$$C^{10}H^{7}Cl^{2}Az.S^{2}H^{2}O^{8},$$

se présente sous forme d'un amas d'aiguilles entrelacées, facilement solubles dans l'eau bouillante.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{7}Cl^{2}Az.HCl.PtCl^{2}+H^{2}O^{2},$$

est en aiguilles minces, jaunâtres.

La *base libre* est un précipité blanc, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles molles, incolores, fusibles à 104°. Distillée sur de la chaux, elle donne un liquide huileux, qui possède l'odeur de la naphtylamine-α (Widmann).

2° *η-Dichloronaphtylamine.*

Elle a été préparée par Clève en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la nitronaphtaline dichlorée-η. Après une ébullition prolongée, on obtient des cristaux minces, incolores, ayant la compositien d'un chlorhydrate de la base, sel qui fournit la base lorsqu'on le traite par l'ammoniaque.

Elle est en aiguilles ordinairement colorées en rouge, par suite d'une oxydation; son odeur est désagréable. Elle est fort peu soluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool.

Les sels sont facilement décomposés par l'eau; aussi, à l'ébullition, la base libre se volatilise avec la vapeur d'eau. Elle fond au voisinage de 94°.

BROMONAPHTYLAMINES.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots & C^{20}H^{8}BrAz=(C^{20}H^{5}Br)AzH^{3}.\\ \text{Atom.} \ldots & C^{10}H^{8}BrAz=C^{10}H^{6}Br.AzH^{2}.\end{cases}$$

1° *α_1 α_2-Bromo (-α) Naphtylamine.*

Elle se forme lorsqu'on attaque à l'ébullition l'acénaphtalide bromé, $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{20}H^{8}BrAz)$, par une dissolution de potasse très concentrée. Il se sépare, par le refroidissement, une huile très colorée, qui se concrète rapidement. Elle cristallise dans l'acool en aiguilles mamelonnées, brunes, d'une odeur repoussante, fusibles à 94°.

Elle donne avec les acides des sels bien cristallisés, notamment le sulfate et le chlorhydrate (Rother).

2° *Bromo-β-Naphtylamine.*

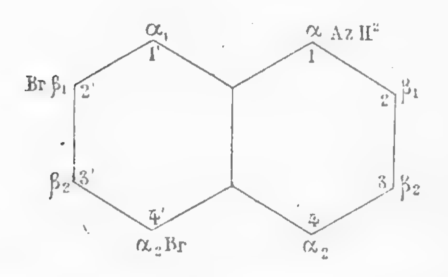
Le bromacéto-β-naphtalide se forme lorsqu'on mélange des solutions acétiques de brome, en quantités théoriques, et d'acétonaphtalide fusible à 132°. Ce dérivé cristallise en petites aiguilles, qui fondent à 134-135°; saponifié par une

lessive concentrée et chaude de potasse caustique, il se transforme en *bromo-β-naphtylamine*, corps qui cristallise en petites aiguilles blanches, devenant roses à l'air, fusible à 63°, très soluble dans l'alcool, le chloroforme et la benzine, moins soluble dans l'éther et encore moins dans l'eau chaude (Cosiner).

Dibromonaphtylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^7Br^2Az = (C^{20}H^4Br^2)AzH^3$.
Atom. . . $C^{10}H^7Br^2Az = C^{10}H^5Br^2(AzH^2)$.

$(AzH^2 : Br : Br = 1 : 2' : 4')$.



Elle a été préparée par Meldola en saponifiant par la soude l'acétobromo-β-naphtalide,

$$C^4H^2O^2(C^{20}H^7Br^2Az).$$

Elle cristallise en grosses aiguilles fusibles à 118-119°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne, le chloroforme. Oxydée par l'acide azotique, elle engendre de l'acide phtalique; avec l'éther éthylnitreux, on obtient l'$\alpha_1\beta_2$-dibromonaphtaline.

NITROSONAPHTYLAMINES.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^8(AzO^2)Az$.
Atom. . . $C^{20}H^8(AzO)Az = C^{10}H^6(AzO)AzH^2$.

1° *Ninaphtylamine.*

En traitant la dinitronaphtaline par l'hydrogène sulfuré, Laurent a obtenu un corps rouge carmin, qui a été considéré longtemps comme une nitro-naphtylamine; Wood a reconnu le premier qu'il s'agissait d'un corps nitrosé, et il l'a désigné sous le nom de ninaphtylamine; on le prépare en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de la dinitronaphtaline, dissoute dans de l'alcool ammoniacal bouillant et concentré. Après 2 ou 3 heures d'action, on acidule par l'acide sulfurique, on chauffe à l'ébullition et on filtre. Il se dépose par le refroidissement un sulfate brun jaunâtre, qu'on purifie par

cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool étendu. La base est mise en liberté par l'ammoniaque, lavée à froid, purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante ou dans l'alcool faible.

C'est une masse légère, floconneuse, formée de petits cristaux aciculaires, d'un rouge carmin. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, fort soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se décompose partiellement à 100°.

Le *sulfate de ninaphtylamine*,

$$[C^{20}H^{8}(AzO^{2})Az]^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en paillettes blanches, décomposables à l'ébullition dans l'eau.

2° *Nitrosonaphtylamine.*

Perkin et Church ont obtenu, avant Wood, un produit analogue ou identique, en attaquant la dinitronaphtylamine-α (?) par l'hydrogène naissant, et l'avaient nommé *nitrosonaphtyline*, lui donnant pour formule, $C^{20}H^{8}Az^{2}O^{2}$; mais ils l'avaient confondu avec celui qui résulte de l'action du nitrite de potassium sur le chlorhydrate de naphtylamine, c'est-à-dire l'azodinaphtylamine,

$$C^{40}H^{15}Az^{3}.$$

NITRONAPHTYLAMINES.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv. . .} & C^{20}H^{8}(AzO^{4})Az. \\ \text{Atom. . .} & C^{10}H^{8}(AzO^{2})Az = C^{10}H^{6}(AzO^{2}).AzH. \end{cases}$$

1° α-($\alpha_1\alpha_2$)-*nitronaphtylamine.*

Elle a été obtenue par Liebermann et Dittler en faisant bouillir pendant longtemps, avec la potasse alcoolique, l'α-nitroacénaphtalide ; toutefois, une partie du produit se transforme en nitronaphtol.

Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune orange, fusibles à 191°, possédant un pouvoir colorant analogue à celui de l'acide picrique. Elle ne se combine pas aux acides.

Traitée par le bichromate de potassium, elle laisse déposer des flocons verts. Avec l'acide nitreux, en solution alcoolique, elle engendre une combinaison violette, critallisable dans le xylène bouillant, soluble dans l'acide sulfurique concentré, qui prend une belle couleur bleue. Mais si l'on fait passer le gaz nitreux dans la nitronaphtylamine, délayée dans l'acide nitrique, et si l'on fait bouillir la solution filtrée avec de l'alcool, il se dégage de l'azote et la liqueur renferme de l'α-nitronaphtaline.

2° β-*nitronaphtylamine.*

Elle se prépare, comme la précédente, au moyen du β-nitroacétaphtalide et

de la potasse alcoolique (Liebermann). Elle est plus soluble que son isomère α et fond déjà à 158°. On peut la transformer en β-naphtol.

3° α_1-α-$_2$ *nitronaphtylamine.*

Beilstein et Kuhlberg réduisent incomplètement par l'hydrogène sulfuré une solution alcoolique de dinitronaphtaline, fusible à 212°; on précipite par l'eau, on épuise le dépôt par l'acide chlorhydrique et on sursature la solution par l'ammoniaque; on achève la purification en passant par le sulfate.

Elle cristallise dans l'eau bouillante, en petits cristaux rouges, fusibles à 118-119°, que l'éther éthylnitrique transforme en α-nitronaphtaline.

Le *sulfate*,

$$[C^{20}H^8(AzO^4)Az]^2S^2H^2O^8+2H^2O^2,$$

cristallise en longues aiguilles, brillantes, incolores, peu solubles dans l'eau froide.

4° *α-nitro-β-napthylamine.*

A une solution de 4 parties de nitro-β-acétonaphtalide, on ajoute 1 partie de potasse alcoolique, on porte à l'ébullition pendant quelques minutes, puis on ajoute 2 parties d'eau chaude. Par le refroidissement, la base nitrosée se dépose en longues aiguilles orangées, fusibles à 126-127°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool (Jacobson).

Triturée avec 10 parties d'acide sulfurique, et ajoutant 2,5 parties d'eau en refroidissant, elle donne une solution rouge sous l'influence d'un courant d'acide azoteux. En versant une solution dans 3 ou 4 fois son volume d'alcool, il se dépose de fines aiguilles, soyeuses, constituant un dérivé diazoïque, qui se transforme à l'ébullition en une β-nitronaphtaline, fusible à 58°, bouillant à 303-304°,

5° *O-nitro-α-naphtylamine.*

En nitrant l'α-acéto-naphtalide, Lellmann a obtenu un corps fusible à 171°, que la potasse alcoolique transforme en α-nitro-naphtylamine, fusible à 190°. Traité par l'anhydride acétique, ce dérivé fournit un mélange d'α-nitro-acéto-naphtalide fondant à 187°, et un nouveau corps acétylé, fusible à 142°, que l'auteur appelle δ-nitro-acétonaphtalide.

Les eaux mères de l'α-nitro-naphtylamine renferment encore deux isomères : la β-nitro-naphtylamine, et un nouveau corps qu'on sépare par cristallisations fractionnées dans l'alcool, la γ-nitronaphtylamine.

La β-nitronaphtylamine cristallise en petites aiguilles, fusibles à 198°.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2[C^{20}H^8(AzO^4)Az],$$

fond à 115°.

Le *dérivé benzoylé* fond à 175°. Il est identique à celui qui a été obtenu par Hübner et Ebell en nitrant le benzoylnaphtalide.

La γ-nitronaphtylamine, qui fond à 144°, cristallise dans l'alcool en beaux prismes à reflets verts. D'après Lellmann et Remy, elle constitue l'o-nitro-α-naphtylamine et doit être représentée par le schéma suivant :

CH CH
HC C CH
HC C C(AzO²)
CH C.AzH²

Par ébullition avec la potasse alcoolique, elle donne l'o-nitro-naphtol, fusible à 116°.

Le *dérivé acétylé*, o-nitro-acétonaphtalide (γ-*nitro-acétonaphtalide*) fond à 194°.

Lorsqu'on dissout l'o-nitro-α-naphtylamine dans l'alcool chaud et qu'on ajoute à la liqueur son volume d'acide sulfurique concentré, puis, au mélange refroidi, un grand excès de nitrite d'éthyle, il se manifeste une réaction tumultueuse, qu'on achève au bain-marie. Une affusion d'eau précipite des flocons jaunes de β-nitronaphtaline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Ce composé, qui a pour formule $C^{20}H^{7}(AzO^{4})$, possède une odeur agréable de cannelle, fond à 79°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme.

Par réduction avec le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique, il donne un mélange de *naphtylamines chlorées*. Traité par la grenaille de zinc, l'acide acétique et l'eau, jusqu'à décoloration, sursaturant par la soude et distillant dans un courant de vapeur d'eau, il fournit des aiguilles brillantes de β-naphtylamine, fondant à 112°.

DINITRO-α-NAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}(AzO^{4})^{2}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{7}(AzO^{2})^{2}Az = C^{10}H^{5}(AzO^{2})^{2}.AzH^{2}$.

Ebell saponifie à 160° le dinitrobenzonaphtalide par l'ammoniaque alcoolique; Liebermann et Hammerschlag prennent pour point de départ le dinitroacétonaphtalide.

L'acénaphtalide, en solution acétique, est traitée au bain-marie par l'acide nitrique fumant, jusqu'à formation de vapeurs rutilantes, ce qui fournit le dinitroacétonaphtide de Rother, corps qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, fusibles à 247°. Il suffit de le chauffer à 160°, avec de l'ammoniaque alcoolique, pour le convertir en une dinitronaphtylamine fusible à 235°.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune citron, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool (Hübner). Elle ne se combine pas avec les acides. Lorsqu'on la dissout dans l'acide sulfurique concentré et qu'on ajoute de l'eau, jusqu'à formation d'une bouillie claire, puis qu'on sursature avec du gaz nitreux, et qu'on décompose par l'alcool le dérivé diazoïque, la solution alcoolique donne par l'eau un précipité auquel la soude enlève du dinitronaphtol, en même temps qu'une dinitronaphtaline fusible à 144° et sublimable en aiguilles (L. et H.).

TRINITRONAPHTYLAMINES.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{6}Az^{4}O^{12} = C^{20}H^{6}(AzO^{4})^{3}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{6}Az^{4}O^{6} = C^{10}H^{4}(AzO^{2})^{3}.AzH^{2}$.

1° *Trinitro-α-naphtylamine.*

On l'obtient en faisant réagir, à une température assez base, l'ammoniaque alcoolique sur l'éther trinitro-α-naphtylique. Elle cristallise dans le toluène en aiguilles jaunes, qui commencent à s'altérer vers 240° et se charbonnent à 264-266°,

2° *Trinitro-β-naphtylamine.*

Se prépare comme la précédente, au moyen de l'éther trinitro-β-naphtylique. Elle cristallise dans le toluène en aiguilles jaunes peu solubles, qui s'altèrent vers 254° et se charbonnent vers 266°.

Comme son isomère, l'éther éthylnitreux la convertit en β-trinitronaphtaline, fusible à 210° (Städel).

BROMONITRONAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}BrAz^{2}O^{4} = C^{20}H^{7}(AzO^{4})BrAz$.
Atom. . . $C^{10}H^{7}BrAz^{2}O^{2} = C^{10}H^{5}Br(AzO^{2}).AzH^{2}$.

On prend pour point de départ le bromonitroacénaphtalide, qu'on chauffe à 160-170° avec une solution alcoolique d'ammoniaque (L.).

Elle cristallise en longues aiguilles orangées, fusibles vers 200°, qu'on peut transformer en α-β-bromonitronaphtaline, fusible à 131-132°.

TÉTRANITRO-α-NAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{5}(AzO^{4})^{4}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{5}(AzO^{2})^{4}Az$.

Obtenue par Merz et Weith en faisant réagir l'ammoniaque sur une solution benzinique d'α-bromotétranitronaphtaline.

Aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 194°, peu solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Dérivés sulfoniques des naphtylamines.

ACIDE α-NAPHTYLAMINE-α-SULFONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{9}Az.S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{10}H^{9}Az.SO^{3} = C^{10}H^{6}(AzH^{2}).SO^{3}H$.

Syn. : *Acide napthionique. — Acide amidonaphtylsulfureux.*

Il a été préparé pour la première fois par Piria en chauffant au bain de sable une solution de 200 grammes de nitronaphtaline dans 1 kilogramme d'alcool, additionnée de 1 kilogramme d'une solution de sulfite d'ammonium, d'une densité de 1,34; on chauffe à l'ébullition, on sature la liqueur acide par du carbonate d'ammonium en poudre, jusqu'à dissolution des cristaux de bisulfite, qui se déposent en couches cristallines sur les parois du ballon. On essaye la liqueur de temps en temps, et toutes les fois qu'elle devient acide, on y ajoute du carbonate d'ammonium. L'opération, qui exige environ 8 heures, est terminée lorsqu'une goutte du liquide se dissout entièrement dans l'eau, ce qui est l'indice que tout le dérivé nitré a été transformé.

Le liquide obtenu se sépare en deux couches : l'inférieure est une solution saturée de sulfate d'ammoniaque; la supérieure, plus abondante, décantée, évaporée en consistance huileuse, laisse déposer, dans un endroit frais, des cristaux lamellaires d'un jaune orangé, constituant du *thionaphtamate d'ammonium*. Quant aux eaux mères incristallisables, elles contiennent l'acide naphtionique, qu'on obtient en les précipitant par l'acide chlorhydrique. On lave le précipité à l'eau et à l'alcool, jusqu'à ce que le liquide passe incolore; on convertit en sel de soude le résidu insoluble, on isole l'acide et on le purifie par cristallisations répétées dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

Schmidt et Schaal chauffent, à 70-80°, 1 partie de naphtylamine-α et 3 parties d'acide sulfurique fumant contenant 80 % d'anhydre; on verse dans 20 parties d'eau le produit de la réaction.

Newille et Winther conseillent de chauffer, à 180-200°, molécules égales d'α-naphtylamine et d'acide sulfurique concentré.

Witt a préparé les dérivés sulfonés de l'α-naphtylamine par les trois méthodes suivantes :

1° Action du sulfite d'ammonium sur la nitronaphtaline (Procédé de Piria).

2° Action de la chaleur, à 180-200°, sur le sulfate acide d'α-naphtylamine (Navile et Winther).

3° Action de la chaleur sur une dissolution de naphtylamine dans 5 parties d'acide sulfurique concentré.

Dans les trois cas, on obtient un seul et même corps, l'acide naphtionique de Piria.

Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles brillantes, soyeuses, légères, ressemblant à de l'amiante; il n'a ni odeur ni saveur sensible. Il est à peine soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool : 1 partie d'acide exige environ 2000 parties d'eau à 15°; mais il est en plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en cristaux brillants, rappelant ceux qui se déposent dans une solution saturée de sulfate de chaux.

Chauffé sur une lame de platine, il brûle en dégageant de l'acide sulfureux, mêlé à une vapeur aromatique rappelant un peu l'odeur de l'essence d'amandes amères; il reste un abondant résidu charbonneux, difficile à brûler, qui conserve la forme de la matière mise en expérience.

C'est un acide énergique qui déplace l'acide acétique des acétates, même à la température ordinaire; aussi, se dissout-il aisément et en abondance dans l'acétate de potassium, en développent une odeur très sensible d'acide acétique.

Bien qu'il soit très stable, qu'il résiste à l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, même à l'acide sulfurique jusqu'à 200°, il s'altère à l'air humide et les agents oxydants le transforment en α-naphtoquinon.

Lorsqu'il se dépose dans une solution aqueuse, saturée à l'ébullition, il retient un équivalent d'eau, qu'il perd à 100°.

Les naphtothionates sont solubles et cristallisables.

Le *sel d'ammonium*, qui est très soluble dans l'eau, cristallise difficilement.

Le *sel de potassium*,

$$C^{20}H^8KAz.S^2O^6$$

est anhydre, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est en petites lamelles micacées, ordinairement légèrement colorées.

Le *sel de sodium*,

$$C^{20}H^2NaAz.S^2O^6+4H^2O^2,$$

est en prismes volumineux, transparents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il perd son eau de cristallisation à 150°.

Le *sel de baryum*, qui retient également quatre molécules d'eau, se sépare d'une solution étendue et chaude en larges lames transparentes, rhomboïdales; d'une solution chaude et concentrée, en petites lames micacées.

Le *sel de calcium*,

$$C^{20}H^8CaAz.S^2O^6+4H^2O^2,$$

est très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool. Après purification, il se présente sous forme de lamelles incolores, transparentes, d'un aspect gras, appartenant au système monoclinique.

Le *sel de plomb*,

$$C^{20}H^8PbAz.S^2O^6+Aq,$$

cristallise en petites aiguilles courtes, rougeâtres, peu solubles dans l'eau; celle-ci l'altère à l'ébullition.

Le *sel de zinc* est en lamelles allongées, rhomboïdales, transparentes, colorées en rouge.

Le *sel d'argent*,

$$C^{20}H^8AgAz.S^2O^6+H^2O^2,$$

est légèrement soluble dans l'eau chaude. Nouvellement préparé, il est amorphe, mais il se présente parfois sous forme de petits cristaux grenus, durs et brillants. Dissous dans l'eau chaude, additionnée d'ammoniaque, il se transforme en *naphthionate d'argent ammoniacal*,

$$C^{20}H^8AgAz.S^2O^6.2AzH^3+H^2O^2.$$

Les solutions de ces sels sont opalines; vues sous diverses incidences, elles se nuancent de belles teintes rouges, azurées et violacées. Ce phénomène est tellement sensible, qu'il se manifeste encore lorsqu'on dissout 1 partie de sel sodique dans 200 000 parties d'eau.

Dans les eaux mères de l'acide α-naphtylamine-α-sulfonique se trouve un acide isomérique, caractérisé par une solubilité plus grande, et dont les sels paraissent incristallisables.

L'*acide α-diazonaphtaline-α-sulfonique* se prépare en faisant arriver un courant de gaz nitreux dans l'acide α, tenu en suspension dans l'eau.

Poudre jaune, à peine soluble, que l'ébullition avec l'acide sulfurique dilué transforme en α-naphtol.

ACIDES α-NAPHTYLAMINE-β-SULFONIQUES.

En réduisant les 3 acides nitro-naphtaline-sulfonés, Clève a préparé leurs acides amidés correspondants.

1° L'*acide α-amidonaphtyle-sulfureux* de Clève,

$$C^{20}H^7(AzH^2).S^2O^6,$$

s'obtient en chauffant à l'ébullition le nitro-naphtyle-sulfite-α avec du sulf-

hydrate d'ammonium; la solution brunâtre est saturée par l'acide chlorhydrique; l'acide se dépose sous forme d'un précipité abondant. On l'égoutte, on le comprime dans du papier, on le dissout dans l'ammoniaque et on le précipite à nouveau par l'acide chlorhydrique.

C'est une poudre fine, blanche, formée de fines aiguilles anhydres, microscopiques, qui se colorent en rouge à l'air humide.

Il forme des sels bien cristallisés, en général fort solubles. Leurs solutés présentent une fluorescence verdâtre, moins nette que celle de l'acide naphthionique. Abandonnés à l'air humide, ils prennent une couleur rougeâtre, plus ou moins foncée.

Le *sel ammoniacal* cristallise en aiguilles très solubles.

Le *sel de potassium*,

$$C^{20}H^{8}KAz.S^{2}O^{6} + H^{2}O^{2},$$

est en aiguilles radiées, très solubles, perdant leur eau de cristallisation 100°.

Le *sel sodique*,

$$C^{20}H^{8}NaAz.S^{2}O^{6} + H^{2}O^{2},$$

cristallise en écailles nacrées, très solubles, qui ne perdent leur eau de cristallisation qu'à 140°.

Le *sel d'argent* est un précipité amorphe, soluble dans l'eau, très altérable, même dans l'obscurité.

Le *sel de baryum*,

$$C^{20}H^{8}BaAz.S^{2}O^{6} + 3H^{2}O^{2},$$

se présente sous forme de petits prismes, qui perdent leur eau de cristallisation à 100°, ou même sous la cloche sulfurique.

Le *sel de calcium*,

$$C^{20}H^{8}CaAz.S^{2}O^{6} + 9Aq,$$

est en tables triangulaires, devenant anhydres par la dessiccation sous la cloche sulfurique.

Le *sel plombique*,

$$C^{20}H^{8}PbAz.S^{2}O^{6} + 4H^{2}O^{2},$$

cristallise en mamelons, formés d'écailles nacrées, perdant seulement le quart de leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Lé *sel de magnésium*,

$$C^{20}H^{8}MgAz.S^{2}O^{6} + 4H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles incolores, très solubles.

Le *sel de cuivre* prend naissance avec les solutions cuivriques et le sel sodique. Il se produit une coloration intense, violacée, douée d'une fluorescence très accentuée ; puis, il se dépose des aiguilles brillantes, souillées de matières amorphes.

L'*acide α-diazonaphtyle-sulfureux*,

$$C^{20}H^{6}Az^{2}.S^{2}O^{6},$$

en atomes,

$$C^{10}H^{6}\begin{matrix}\diagup Az : Az \\ \diagdown SO^{3} \diagup\end{matrix},$$

se prépare en faisant passer un courant d'acide azoteux sur l'acide en suspension dans l'alcool faible.

Il se dépose des cristaux microscopiques, peu solubles, qui se dessèchent sous forme d'une poudre jaune, peu explosible; car on peut le frapper fortement sans le faire détoner; mais lorsqu'on le chauffe, il brûle avec une faible détonation.

Chauffé avec de l'eau, il se dissout avant l'ébullition et dégage beaucoup d'azote. Le soluté, qui doit contenir un acide oxysulfureux, possède une coloration rouge, rappelant celle de la fuchsine.

Traité à chaud par l'acide bromhydrique, il donne une solution rouge, contenant un acide bromosulfureux, dont le sel potassique est peu soluble.

2° *Acide α-naphtylamine-γ-sulfonique.*

Il se prépare en réduisant l'acide β-nitronaphtaline-sulfonique.

Tantôt il est anhydre, en tables minces, rhombiques ; tantôt, il est en aiguilles flexibles, avec 2 molécules d'eau.

A l'air humide, il se colore en rouge violet. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage à chaud.

Il décompose les carbonates, donne des sels jaunes, solubles pour la plupart, bien cristallisés, dont les solutions se colorent à l'air.

Le *sel de potassium*,

$$C^{20}H^{8}KAz.S^{2}O^{6} + H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles jaunes, très solubles, devenant anhydres à l'air.

Le *sel de sodium* est en lamelles rhombiques, minces, très solubles, retenant 4 molécules d'eau, qui se dégagent à l'air sec.

Le *sel de calcium*,

$$C^{20}H^8CaAz.S^2O^6 + 7Aq,$$

cristallise en rhomboèdres.

Le *sel de baryum* est en aiguilles aplaties, peu solubles, avec 1 molécule d'eau.

Le *sel de magnésium* constitue des rhomboèdres brillants, qui retiennent 5 molécules d'eau.

5° *Acide α-naphtylamine-δ-sulfonique.*

Obtenu par réduction de l'acide δ-nitrophtaline-sulfonique.
Lamelles argentées, assez solubles dans l'eau bouillante.

ACIDE α-NAPHTYLAMINE-DISULFONIQUE.

Formules { Equiv. . . $C^{20}H^9Az.S^4O^{12}$.
Atom. . . $C^{10}H^9Az.S^2O^6 = C^{10}H^5(AzH^2)(SO^3H)^2$.

Il se forme en réduisant l'acide nitrophtaline-disulfonique, ou encore en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur l'α-naphtylamine.

ACIDE α-NAPHTYLAMINE-TRISULFONIQUE.

On le prépare en dissolvant à froid 1 partie d'acide naphtylamine-sulfonique dans 3 ou 4 parties d'acide sulfurique fumant à 40 °/₀ d'anhydride; on chauffe lentement à 120° et on maintient cette température pendant 8 à 10 heures. On verse le produit de la réaction dans l'eau, on neutralise avec un lait de chaux, on filtre et on évapore à sec.

ACIDES β-NAPHTYLAMINE-SULFONIQUES.

On chauffe sous pression à 180°, pendant 24 heures, un mélange de 20 kilogrammes d'acide β-naphtol-sulfonique (acide de Schaeffer) avec 60 kilogrammes de chlorhydrate d'ammoniaque et 12 kilogrammes de chaux. Le tout est ensuite dissous dans 50 litres d'eau bouillante; la liqueur filtrée et acidulée laisse précipiter deux acides sulfonés isomériques. En redissolvant le précipité dans l'ammoniaque ou dans la soude, et en précipitant une seconde fois par un acide, on obtient l'un d'eux presque pur.

Il possède un magnifique reflet argentin; il est peu soluble dans l'eau bouillante. Ses sels sont peu solubles et cristallisent avec facilité.

Pour isoler l'isomère plus soluble, qui reste dans les eaux mères, on neutralise celles-ci par un alcali, on évapore à sec et on épuise par l'alcool. Les couleurs azoïques qui en dérivent sont plus rouges et plus solubles que celles fournies par son isomère (Brœnner).

Dérivés spéciaux de l'α-naphtylamine.

MÉTHYLNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}Az = C^2H^2(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}Az = C^{10}H^7.AzH(CH^3)$.

Elle se trouve contenue dans la solution sulfurique avec laquelle on agite la solution éthérée du produit de l'action du chlorure de méthyle sur la naphtylamine (V. *dinaphtylamine*). On la sépare par un alcali, on la dessèche sur la potasse solide et on la distille (Landshoff).

Huile d'un rouge qui se fonce de plus en plus au contact de l'air, passant à la distillation vers 293° (non corr.), soluble dans l'alcool, l'éther, les acides étendus.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}Az.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est un composé cristallin, vert-jaunâtre, qui retient de l'eau qu'on ne peut chasser complètement, car il se décompose vers 110°.

Cette base est complètement transformée en dérivé acétylé, lorsqu'on la traite par l'anhydride acétique bouillant.

L'*acétométhylnaphtylamine*,

$$C^4H^2O^2(C^{22}H^{11}Az),$$

cristallise dans l'eau en petits prismes incolores, qui rougissent à l'air. Elle fond à 90-91°. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

DIMÉTHYLNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{13}Az = (C^2H^2)^2(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{13}Az = C^{10}H^7.Az(CH^3)^2$.

On traite 1 molécule de naphtylamine, dissoute dans l'alcool méthylique, par 2 molécules d'iodure d'éthyle; on chauffe le mélange à 100°, en tubes

scellés. En évaporant l'alcool et en ajoutant un alcali au résidu, il se sépare un liquide huileux, qu'on dissout dans l'éther, et on agite le soluté éthéré avec de l'acide sulfurique; la solution sulfurique, qui contient tout le produit dissous par l'éther, est décomposée par un alcali, afin de mettre la base diméthylée en liberté. On la purifie par distillation.

Hantzsch chauffe simplement le chlorhydrate de naphtylamine, vers 180°, avec de l'alcool méthylique.

Huile jaune, très réfringente, possédant une belle fluorescence verte, douée d'une odeur de pétrole. Elle bout à 267°.

Le perchlorure de fer colore sa solution alcoolique en rouge, passant au violet.

Elle est soluble dans les acides étendus; avec l'acide sulfurique, par exemple, elle donne un soluté rouge.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{13}Az.HCl.PtCl^2,$$

se présente sous forme d'aiguilles jaunes.

L'*iodure de triméthylnaphtylammonium*,

$$C^{24}H^{13}Az.C^2H^3I,$$

se prépare en chauffant à 100° une molécule de base avec un peu plus d'une molécule d'iodure de méthyle. Après quelques jours, il se dépose des cristaux bien formés. En traitant par l'eau le contenu des tubes, on laisse de côté la base non attaquée et on dissout l'iodure.

Cet iodure, qui n'est pas attaqué par les alcalis, cristallise en fortes aiguilles aplaties, d'un jaune verdâtre. Chauffé graduellement, il se dédouble à 164° en ses deux générateurs.

Le *chlorure*,

$$C^{24}H^{13}Az.C^2H^3Cl,$$

est un corps bien cristallisé, qu'on prépare en faisant digérer une solution d'iodure avec du chlorure d'argent récemment précipité. Il peut former un chloroplatinate.

L'*hydrate de triméthylnaphtylammonium*,

$$C^{26}H^{13}AzO.HO,$$

prend naissance lorsqu'on traite l'iodure dissous par l'oxyde d'argent.

Masse cristalline, déliquescente, basique, attirant l'acide carbonique de l'air (Landshoff).

MONOÉTHYLÈNE-DINAPHTYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2[C^{20}H^9Az]^2$.
Atom. . . $C^2H^4 < \begin{matrix} AzH.C^{10}H^7 \\ AzH.C^{10}H^7 \end{matrix}$.

On chauffe à l'ébullition 100 parties de naphtylamine avec 30 parties de bromure d'éthylène et 60 parties de benzine. La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$4C^{20}H^9Az + C^4H^4Br^2 = 2C^{20}H^9AzHBr + C^4H^2(C^{20}H^9Az)^2.$$

Base insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, fusible à 127°.

Le *sulfate* est en petits cristaux, peu solubles dans l'eau. Il se dépose par l'addition d'acide sulfurique étendu à la solution alcoolique de la base. Il a pour formule,

$$C^4H^2(C^{20}H^9Az)^2.S^2H^2O^8.$$

L'éther chloroxycarbonique réagit sur cette diamine pour engendrer l'acétone correspondant, corps soluble dans l'alcool et fusible à 156° (Reuter).

TRINAPHTYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{60}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{30}H^{18}Az = (C^{10}H^6)^3Az^2$.

On chauffe à 190-220° des poids équimoléculaires de naphtylamine, de chlorhydrate de naphtylamine et de nitronaphtaline (V. p. 923).

ÉTHYLNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{13}Az = C^4H^4(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{13}Az = C^{10}H^7.AzH(C^2H^5)$.

Ce dérivé a été préparé pour la première fois, en 1856, par Limpricht au moyen de la naphtylamine et de l'éther éthylbromhydrique : il se forme du bromhydrate d'éthylnaphtylamine, $C^4H^4(C^{20}H^9Az).HBr$, sel qui cristallise en petits mamelons incolores et que la potasse dédouble en alcool et en naphtylamine.

Bernthsen et Trompetter ont obtenu la même base par la réduction de l'acétonaphtyle-thiamide.

Le *chlorohydrate* est en petits cristaux mamelonnés, fusibles à 193° (B. et T.).

Le *chloroplatinate* cristallise en petits prismes jaunes (B. et T.).

L'*iodhydrate*,

$$C^{24}H^{13}Az.HI,$$

cristallise en prismes (Schiff).

ÉTHÉNYLNAPHTYLAMIDINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{24}H^{12}Az^2.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{12}H^{12}Az^2 = CH^3.C \begin{array}{l} /\!\!/ AzH \\ \backslash AzH.C^{10}H^7.\end{array}\end{array}\right.$$

Elle prend naissance lorsqu'on fait réagir, à 160-170°, l'acétonitrile sur le chlorhydrate de naphtylamine.

C'est une masse gommeuse, peu soluble dans l'eau et le pétrole léger, soluble dans les autres dissolvants, à réaction très alcaline.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes incolores, brillants, qui ne fondent pas encore à 240°.

Le *chloroplatinate*, qui est peu soluble, cristallise en petites tables jaunes.

L'*oxalate acide* est en petits cristaux cubiques (B. et T.).

BENZÉNYLE-NAPHTYLAMIDINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{34}H^{14}Az^2.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{17}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C \begin{array}{l} /\!\!/ AzH \\ \backslash AzH.C^{10}H^7.\end{array}\end{array}\right.$$

D'après Bernthsen et Trompetter, elle se forme lorsqu'on chauffe le benzonitrile avec le chlorhydrate de napthylamine.

Elle cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 141°, sublimables.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes incolores.

Le *chloroplatinate* est en petites aiguilles concentriques, d'un jaune rougeâtre.

L'*oxalate*,

$$C^{34}H^{14}Az^2.C^4H^2O^8,$$

est sous forme de petits prismes blancs, peu solubles dans l'eau froide.

CHOLESTÉRYL-NAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{72}H^{51}Az = C^{52}H^{42}(C^{20}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{36}H^{51}Az = C^{10}H^{7}.AzH(C^{26}H^{43})$.

Ce composé a été préparé par Walitzki en chauffant en tubes scellés, à une température de 150°, pendant quelques heures, un mélange de chlorure de cholestéryle et d'α-naphtylamine. Il est en cristaux fusibles à 202°, peu solubles dans l'éther, le sulfure de carbone et l'alcool chaud.

PHÉNYLNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}Az = C^{12}H^{4}(C^{20}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{16}H^{13}Az = C^{10}H^{7}.AzH(C^{6}H^{5})$.

Syn.: *Naphtylaniline*.

Elle a été préparée par Girard et Vogt en chauffant en vase clos, pendant 24 heures, à une température de 280°, un mélange d'aniline et de chlorhydrate de naphtylamine. On reprend le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau bouillante, à plusieurs reprises; cette dernière enlève du chlorure d'ammonium, ainsi que les chlorhydrates des monamines primaires, tandis que la phénylnaphtylamine reste sous forme d'un liquide huileux qui se concrète par le refroidissement. On comprime la masse, on la lave avec une solution alcaline et on la fait cristalliser dans l'alcool.

Streif chauffe à 240°, pendant 36 heures et en tubes scellés, des quantités équimoléculaires d'aniline et de chlorhydrate de la base; après un traitement par l'acide chlorhydrique, il distille et fait cristalliser le produit dans l'alcool, après décoloration par le noir animal.

Elle est en petits cristaux prismatiques groupés en mamelons, se colorant à la longue en rouge. Elle fond à 58° (Gir. et V.), à 62° (Streif); elle bout à 226°, sous la pression de 0m,015, à 335° sous celle de 0m,528.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Ses solutions sont dichroïques.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{13}Az.HCl,$$

se forme lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution benzinique de la base.

Il est en cristaux blancs, prismatiques, décomposables par l'eau, solubles dans l'alcool absolu (G. et V.), la benzine et l'éther (S.).

Le *picrate*,

$$C^{32}H^{13}Az.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

cristallise en mamelons bruns, peu stables, décomposables par l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, avec une couleur brun-rouge (S.).

L'*acétylnaphtylphénylamine*,

$$C^4H^2O^2(C^{32}H^{23}Az),$$

est sous forme de cristaux fusibles à 115°, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'alcool, la benzine et le chloroforme.

La *benzoylphénylnaphtylamine*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{32}H^{12}Az),$$

est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; il fond à 152° (S.).

La *tribromophénylnaphtylamine*,

$$C^{32}H^{10}Br^3Az,$$

qui se prépare par l'action directe du brome avec une solution acétique, est sous forme de prismes incolores, fusibles à 131°, facilement solubles dans la benzine, l'alcool et le chloroforme, peu solubles dans l'éther, encore moins dans l'acide acétique froid.

La *dinitrophénylnaphtylamine*,

$$C^{32}H^{11}(AzO^4)^2Az,$$

se prépare au moyen d'une solution acétique de la base et d'acide azotique à 40° B.

Elle se dépose dans l'acide acétique sous forme d'une poudre cristalline, d'un brun rougeâtre, fusible à 77°, peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, davantage dans l'acide acétique glacial. Les alcalis la dissolvent avec une coloration jaune-rougeâtre, et le soluté colore la laine en un rouge qui passe au jaune dans un bain acide.

L'*acide phénylnaphtylamine tétrasulfoné* se forme lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant 6 heures environ, la base avec 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Le sel de baryum est cristallin et facilement soluble dans l'eau (S.).

TOLYLNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{15}Az = C^{14}H^6(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{17}H^{15}Az = C^{10}H^7.AzH(C^6H^4.CH^3)$.

Syn.: *Crésylnaphtylamine.*

Elle se prépare avec la naphtylamine et le chlorhydrate de toluidine solide, comme la base précédente.

Elle fond à 78°, bout vers 360°, sous la pression de $0^m,528$; et à 336°, sous la pression de $0^m,015$.

Traitée par les acides sulfurique et nitrique, elle devient brune, verdâtre, puis brune. Récemment préparée, elle est sous forme de cristaux confus, incolores, rougissant peu à peu à l'air (Girard et Vogt).

BENZYLNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{15}Az = C^{14}H^6(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{17}H^{15}Az = C^{10}H^7.AzH(CH^2.C^6H^5)$.

Lorsqu'on fait réagir à chaud le chlorure de benzyle sur la naphtylamine, en présence de la poudre de zinc, on obtient un isomère de la tolylnaphtylamine :

$$C^{14}H^7Cl + C^{20}H^9Az = HCl + C^{14}H^6(C^{20}H^9Az).$$

On enlève l'excès de chlorure de benzyle en chauffant à l'ébullition, et on se débarrasse du chlorure de zinc par des lavages à l'eau. On dissout alors le produit dans l'alcool et on évapore, au bain-marie, en consistance sirupeuse ; la masse visqueuse est étendue sur des assiettes. Après dessiccation, elle reste sous forme d'écailles translucides, d'un brun foncé, rappelant celles du tartrate ferrico-potassique.

Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; les acides chlorhydrique et azotique ne l'attaquent pas ; l'acide nitrique fumant la transforme en un dérivé nitré, jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool. Elle fond à 66-67° ; chauffée sur une lame de platine, elle brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse, en dégageant une odeur qui rappelle celle de la naphtylamine (Froté et Tommasi).

XYLYLNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{17}Az = C^{16}H^8(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{18}H^{17}Az = C^{10}H^7.AzH[C^6H^3(CH^3)^2]$.

Préparée comme la précédente, elle est sous forme d'un liquide visqueux, qui se colore rapidement en brun à l'air. Elle bout à 243-245°, sous la pression de $0^m,015$.

α-NAPHTYLAMINE-PHTALÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{20}Az^2O^4 = C^{16}H^2O^4(C^{20}H^9Az)^2$.
Atom. . . $C^{28}H^{20}Az^2O^2 =$ $C^6H^4.C(AzH.C^{10}H^7)^2$. / C O-C

Lorsqu'on chauffe à 150°, pendant 2 heures, un mélange de 9 parties d'α naphtylamine et de 5 parties d'anhydride phtalique, et qu'on purifie le produit de la réaction par cristallisation dans l'alcool et dans le chloroforme, on obtient une *phtaléine* qui cristallise en lamelles prismatiques, fusibles à 165-166°. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, très soluble dans la benzine et le chloroforme.

L'acide azotique concentré fournit à chaud un soluté jaune.

Le perchlorure de fer n'altère pas sensiblement sa dissolution alcoolique.

Avec la potasse caustique, à chaud, il y a formation d'un liquide oléagineux, qui cristallise par le refroidissement, et que le perchlorure de fer transforme en une poudre bleue (Vanni).

DINAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{15}Az = (C^{20}H^6)^2.AzH^3$.
Atom. . . $C^{20}H^{15}Az = (C^{10}H^7)^2.AzH$.

Elle a été préparée pour la première fois, par Girard et Vogt, en chauffant à 150° un mélange de naphtylamine et de chlorhydrate de naphtylamine.

Benz chauffe à 270-280° l'α-naphtol avec du chlorure de zinc ammoniacal. Le rendement est de 65 %.

Landshoff a observé sa formation dans l'action du chlorure de méthyle sur la naphtylamine. Lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz dans 350 grammes de la base, maintenue à 150-180° dans un appareil à condensation, le produit de la réaction abandonne à l'éther un produit, qu'on agite avec de l'acide sulfurique étendu. Le soluté éthéré laisse à l'évaporation une huile basique, qui se concrète peu à peu ; on la purifie par des distillations et des cristallisations dans l'alcool.

La dinaphtylamine se dépose dans l'alcool ou dans la benzine en cristaux d'apparence cornée, avec biseaux sur les arêtes.

Elle fond à 113° (G. et V.), à 111° (L.); elle bout à 310-315°, sous la pression de $0^m,015$. Elle rougit à l'air.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine, l'éther, le chloroforme.

Elle est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. L'acide sulfurique la dissout pour former un soluté jaune, qui passe bientôt au vert, surtout

à chaud. Le chlorure ferrique donne dans sa solution alcoolique un précipité vert clair.

Dissoute dans l'acide acétique et traitée par le nitrite de potassium, elle donne naissance à une huile jaune, qui ne tarde pas à se concréter. Ce corps, qui constitue la *nitroso-dinaphtylamine*, $C^{40}H^{14}(AzO^2)Az$, se précipite sous forme cristalline, lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution benzinique. Il fond à 260 262°, mais en s'altérant.

NAPHTIDINE ET DINAPHTYLINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{40}H^{16}Az^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{20}H^{16}Az^2 = (C^{10}H^6.AzH^2)^2. \end{cases}$$

1° *Naphtidine.*

La *naphtidine* se prépare en dissolvant l'azonaphtaline dans 45 parties d'acide acétique bouillant, puis en ajoutant au soluté 1 partie de chlorure stanneux, 2 parties d'acide chlorhydrique et 2 à 3 parties d'eau, jusqu'à décoloration. L'acide chlorhydrique concentré précipite en sel peu soluble, qu'on redissout dans l'eau bouillante et qu'on précipite à nouveau par l'acide chlorhydrique. Ce chlorhydrate, décomposé par les alcalis, fournit la naphtydine, qui cristallise dans l'alcool étendu en lamelles argentines, fusibles à 198°, rappelant la benzidine (Nietzki et Goll).

C'est une base diacide, dont les sels sont généralement peu solubles. Leurs solutions se colorent en rouge par le perchlorure de fer, l'acide chromique et le chlore ; il se fait même un précipité rouge avec des dissolutions concentrées. L'acide chromique, à chaud, donne d'abord de l'α-naphtoquinon, puis de l'acide phtalique.

Le *dérivé acétylé*,

$$2(C^4H^2O^2).(C^{40}H^{16}Az^2),$$

s'obtient en chauffant la base avec l'anhydride acétique. Il fond au-dessus de 300° et est à peine soluble dans les dissolvants.

Le *dérivé diazoïque*, qui résulte de l'action de l'acide azoteux sur la base, donne un chloroplatinate cristallisable en belles aiguilles jaunes, ayant pour formule,

$$C^{40}H^{10}Az^4.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Il s'unit aux dérivés sulfo-conjugués du β-naphtol pour former des matières colorantes violettes.

Le *sulfate diazoïque* est transformé, par l'alcool bouillant, en α-α-dinaphtyle, fusible à 154°.

2° *Dinaphtyline.*

On chauffe l'hydro-azonaphtaline, dérivé par réduction de l'azonaphtaline, avec une quantité calculée d'acide chlorhydrique étendu ; vers 70-80°, le tout entre en dissolution, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré pour précipiter le chlorhydrate de naphtidine, et on précipite l'eau mère par un alcali.

Purifiée par cristallisation dans la benzine, la base cristallise en lamelles fusibles à 273°.

Ses sels sont très solubles, ce qui les distingue de leurs isomères. Bouillis avec les acides, même faibles, ils dégagent de l'ammoniaque et se transforment en *dinaphtylimide.* Les oxydants les colorent en brun ; avec l'acide chromique, on n'observe pas de naphtoquinon, mais il se produit beaucoup d'acide phtalique.

Par l'action de l'acide nitreux, on obtient un dérivé diazoïque, que l'alcool transforme en α-α-dinaphtyle, fusible à 154°.

Dinaphtyle-carbazol.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{20}H^{13}Az = \begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ | \\ C^{10}H^{6} \end{matrix} \Big> AzH$.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition une solution de chlorhydrate de dinaphtyline, fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, il se dépose un corps cristallin, incolore, insoluble dans l'eau,

$$C^{40}H^{16}Az^{2} = AzH^{3} + C^{40}H^{13}Az.$$

Purifié par cristallisation dans l'acide acétique ou dans la benzine, il cristallise en longues aiguilles incolores ; l'alcool étendu l'abandonne en lamelles argentines, fusibles à 216°.

Le dinaphtylcarbazol se dissout en rouge brun dans l'acide sulfurique pur : une trace d'acide nitrique détermine une coloration vert foncé, comme avec le carbazol ordinaire.

Le *picrate*,

$$C^{40}H^{13}Az.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

est en aiguilles rouges, fusibles à 226°.

La *nitrosamine*,

$$C^{40}H^{12}(AzO^2)Az,$$

en atomes,

$$C^{20}H^{12}(AzO)Az = \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ | \\ C^{10}H^6 \end{matrix} \Big> Az(AzO),$$

se prépare au moyen d'une solution acétique de la base et du nitrite de sodium.

Elle cristallise en petites lamelles jaunes, fusibles au-dessus de 200°, à peine solubles dans les dissolvants ordinaires.

Le *dérivé acétylé* se prépare en attaquant à 220° le dinaphtylcarbazol par l'anhydride acétique.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, insolubles dans la benzine, fondant au-dessus de 300° (N. et G.).

Dérivés spéciaux de la β-naphtylamine.

DIMÉTHYL-β-NAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{15}Az = (C^2H^2)^2(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{13}Az = C^{10}H^7.Az(CH^3)^2$.

Cette base prend naissance, en proportions notables, lorsqu'on chauffe à 180° le chlorhydrate de naphtylamine bien sec avec de l'alcool méthylique ; mais elle est toujours accompagnée d'éther méthylique et de naphtol, dont la formation est due à une réaction secondaire.

Lorsqu'on chauffe à 240° dans une autoclave, pendant 20 heures, 3 parties de β-naphtol et 2 parties de triméthylamine, le produit de la réaction se sépare en deux couches : l'une aqueuse et claire, l'autre huileuse et plus ou moins lourde. On épuise par l'éther, on agite avec une lessive de soude, on sèche sur le carbonate de potassium et on évapore l'éther ; enfin, on distille à feu nu. On obtient ainsi, suivant Hantzsch, un mélange de β-naphtylamine et de β-diméthylnaphtylamine.

Elle est en cristaux fusibles à 46°, bouillant à 305° (non corr.).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{15}Az.HCl.PtCl^2,$$

est difficilement soluble dans l'alcool, même bouillant.

Traitée par le brome, la dissolution sulfocarbonique de la base fournit des dérivés bromés. Il se produit des composés nitrés, lorsqu'on fait réagir l'acide azotique fumant sur une solution acétique.

Iodure de triméthyl-β-naphtylammonium.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{13}Az.C^2H^3I$.
{ Atom. . . $C^{10}H^7(CH^3)^3AzI$.

Il a été préparé par Hantzsch en faisant réagir des quantités équimoléculaires de diméthylnaphtylamine et d'iodure de méthyle, en présence d'un peu d'alcool méthylique.

Il cristallise en feuillets brillants, minces, à peine solubles à froid, très solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool. Il possède une saveur extrêmement amère.

Traité par l'oxyde d'argent humide, nouvellement préparé, il se transforme en un hydrate correspondant, constituant une masse cristalline confuse, qui se dédouble à la distillation sèche en alcool méthylique et en diméthyl-β-naphtylamine.

DIMÉTHYLNAPHTOQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{15}Az$.
{ Atom. . . $C^{15}H^{15}Az$.

Reed a obtenu une diméthylnaphtoquinoléine en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acétone, de paraldéhyde et de β-naphtylamine,

$$C^{20}H^9Az + C^6H^6O^2 + C^4H^9O^2 = 2H^2O^2 + H^2 + C^{30}H^{15}Az.$$

Elle est en cristaux fusibles à 126-127°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *picrate*,

$$C^{30}O^{15}Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est en petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool et dans l'acétone.

Le *dichromate* cristallise en petites aiguilles rougeâtres, fondant à 115° en se décomposant.

PHÉNYLNAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}Az = C^{12}H^4(C^{20}H^9Az)$.
{ Atom. . . $C^{16}H^{13}Az = C^{10}H^7.AzH(C^6H^5)$.

Graebe l'a obtenue en chauffant le β-naphtol avec le chlorhydrate d'aniline. Merz et Weith chauffent des quantités équimoléculaires d'aniline et de β-naphtol avec du chlorure de zinc, à une température de 180-200°.

On peut plus simplement chauffer 11 parties de β-naphtol avec 10 parties de chlorhydrate d'aniline, à une température de 180°, maintenue pendant 12 heures ; on reprend par l'eau, et ensuite par la soude diluée pour éliminer le β-naphtol (La Badische).

Elle cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 108°, distillant à 395-396°,5 (Crafts). Elle se dissout avec une fluorescence bleue dans l'alcool, l'éther, la benzine. Chauffée à 240° avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle fournit de la β-naphtylamine et de la naphtaline. Traitée par l'acide chromique, en solution acétique, elle donne de l'acide phtalique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{13}Az.HCl,$$

se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution benzinique

Poudre cristalline, blanche, décomposable par l'eau froide.

Le *picrate*,

$$C^{32}H^{13}Az.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

prend naissance lorsqu'on ajoute à une solution chloroformique de la base une solution d'acide picrique dans le chloroforme.

Aiguilles brunes, facilement décomposables.

Lorsqu'on chauffe la phényl-β-naphtylamine avec six fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se forme un *acide trisulfonique*, dont le sel de baryum est assez soluble dans l'eau (Streiff).

Dibromophénylnaphtylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{11}Br^{2}Az.$
Atom. . . $C^{16}H^{11}Br^{2}Az.$

Dérivé obtenu par Streiff en faisant réagir directement le brome sur la base. Il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 140°.

La *tétrabromophénylnaphtylamine*,

$$C^{32}H^{9}Br^{4}Az,$$

cristallise en aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 198°, presque insolubles dans l'éther, la benzine et l'alcool, assez solubles dans le sulfure de carbone, l'aniline et le chloroforme.

Nitrosophénylnaphtylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{12}(AzO^2)Az$.
Atom. . . $C^{16}H^{12}(AzO)Az$.

Elle se prépare en faisant réagir sur la base le nitrite isoamylique.

Elle cristallise dans la benzine en prismes jaunes, fusibles à 93°. Elle est insoluble dans l'alcool froid, fort peu dans l'alcool bouillant, facilement dans la benzine et l'acide acétique (Streiff).

Nitrophénylnaphtylamine.

Formules { Équiv . . $C^{32}H^{12}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^{16}H^{12}(AzO^2)Az$.

Elle prend naissance, en même temps que le dinitro dérivé, lorsqu'on attaque une solution acétique de phénylnaphtylamine par l'acide nitrique, d'une densité de 36° B.

Masse cristalline jaune, fusible à 85°.

La *dinitrophénylnaphtylamine*,

$$C^{32}H^{11}(AzO^4)^2Az,$$

cristallise dans l'acide acétique en une masse brune rougeâtre, fusible à 192-193°.

β-DINAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{15}Az = (C^{20}H^6)^2.AzH^3$.
Atom. . . $C^{20}H^{15}Az = (C^{10}H^7)^2.AzH$.

Merz et Weith préparent ce dérivé en chauffant à 200-210° le β-naphtol avec le double de son poids de chlorure de zinc ammoniacal.

Liebermann et Jacobson font bouillir la β-naphtylamine avec de l'acide acétique cristallisable. Dans cette réaction, il se forme, en outre, de l'acéto-β-naphtalide.

Suivant Benz, il s'en formerait dans la proportion de 80 % du β-naphtol, en chauffant ce dernier avec quatre fois son poids de chlorure de zinc ammoniacal.

Enfin, suivant Klopsch, il suffit de faire passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers la β-naphtylamine, chauffée à 170-190°, pour la transformer quantitativement en chlorhydrate d'ammoniaque et en β-dinaphtylamine :

$$2\,Az\left\{\begin{matrix} C^{20}H^7\beta \\ H \\ H \end{matrix}\right. + HCl = AzH^4Cl + Az\left\{\begin{matrix} C^{20}H^7\beta \\ C^{20}H^7\beta \\ H \end{matrix}\right.$$

En traitant par l'eau et un peu d'alcool le produit de la réaction, le résidu est constitué par de la β-dinaphtylamine pure.

La β-dinaphtylamine cristallise en lamelles argentées, fusibles à 170°,5, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans la benzine et dans l'alcool bouillant; les solutions possèdent une magnifique fluorescence bleue très intense.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{15}Az.HCl,$$

se précipite en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution benzinique de la base. Sel cristallin, peu stable.

Le *picrate* est sous forme d'un précipité brun rougeâtre, volumineux, formé de petites aiguilles fines, fusibles à 164-165°.

Dinitro-β-dinaphtylamine.

En versant peu à peu de la β-dinaphtylamine dans de l'acide nitrique fumant, en dissolution acétique refroidie, il se dépose un dérivé dinitré, qu'on purifie par cristallisation dans le cumène.

Il est sous forme d'aiguilles orangées, fusibles à 224-225° (Ris et Weber).

Tétranitro-β-dinaphtylamine.

Elle se forme en même temps que le corps précédent, à peu près exclusivement, si on ne refroidit par l'acide.

Elle est peu soluble dans la benzine et dans le cumène; elle se dissout très facilement dans la benzine bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en grains cristallins, fusibles à 285-286°.

Par l'emploi de l'acide azotique fumant, employé seul, l'action est plus énergique : il se fait des produits analogues à la diphénylamine hexanitrée, qui se dissolvent dans les alcalis (R. et W.).

α-β-DINAPHTYLAMINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{lll} \text{Équiv.} \ldots & C^{40}H^{15}Az. & \\ \text{Atom.} \ldots & C^{20}H^{15}Az = & \begin{array}{l} \beta C^{10}H^{7} \\ \alpha C^{10}H^{7} \end{array} \Big\rangle AzH. \end{array} \right.$$

Elle a été préparée par Benz en chauffant du β-naphtol avec de l'α-naphtylamine et 2 parties de chlorure de zinc ou de chlorure de calcium ; on chauffe pendant 8 heures à 280°.

En traitant par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique le produit de la réac-

tion, la base et le naphtol non altérés se dissolvent, tandis qu'il reste une huile épaisse, qu'on soumet à la distillation. Dissoute dans l'éther, l'alcool détermine la précipitation lente de grands prismes, solubles dans la benzine et l'alcool chaud, peu solubles dans l'essence de pétrole. Elle fond à 110-111°.

Le *picrate* est un corps cristallin, rougeâtre, fusible à 172-173°.

Le *dérivé acétylé* se produit déjà à froid lorsqu'on met en présence de la base du chlorure d'acétyle. On lave le produit à l'eau bouillante et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Il est en aiguilles incolores, fusibles à 124-125° (Benz).

β-DIAZO-AMIDONAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{15}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{20}H^{15}Az^{3} = C^{10}H^{7}Az. : Az.Az.H.C^{10}H^{7}$.

On l'obtient en faisant réagir le nitrite d'amyle sur la β-naphtylamine.

Il cristallise en aiguilles d'un jaune rougeâtre, fusibles à 149°, insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine et l'acide acétique. L'acide sulfurique le décompose à l'ébullition avec dégagement d'azote. Les anhydrides acétique et benzoïque le transforment à l'ébullition en *dérivés acétylé et benzoylé*, le premier cristallisant en aiguilles fusibles à 218°, le second en aiguilles rouges fusibles à 177°.

Dès la température du bain-marie, sa solution alcoolique est réduite par le chlorure stanneux, avec production de β-naphtylamine et naphtylène-diamine.

Dibromo-β-naphtylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{7}Br^{2}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{7}Br^{2}Az = C^{10}H^{5}Br^{2}.AzH^{2}$.

Elle se prépare en traitant simplement par le brome une dissolution acétique de β-diazo-amidonaphtaline : il se dégage de l'azote et il se forme de la naphtylamine dibromée, à côté de phénols bromés.

La dibromo-β-naphtylamine cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 121°; ses propriétés basiques sont faibles.

Le *dérivé acétylé*, fusible à 20°, se prépare à l'ébullition avec l'anhydride acétique (Lawson).

CHAPITRE XVII

BASES PAUVRES EN HYDROGÈNE

BASES $C^{2n}H^{2n-13}Az$.

I. Bases $C^{24}H^{11}Az$.

1°

DIPHÉNYLAMINE.

(Voyez : *Phénylaniline*, p. 401.)

2°

AMIDODIPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{11}Az = C^6H^5.C^6H^4(AzH^2)$.

1° *Ortho-amidodiphényle.*

Obtenu par Lüddens en réduisant l'o-nitrodiphényle par l'étain et l'acide acétique. Il fond à 44-45°. Il donne avec les acides des sels très solubles et cristallisables.

2° *Para-amidodiphényle* (Xénylamine).

Le chlorhydrate de cette base prend naissance lorsqu'on réduit la solution alcoolique du dinitrophényle par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on ajoute au chlorhydrate un excès de soude et on distille dans la vapeur d'eau.

La base libre, ainsi obtenue, cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, brillantes, fusibles à 49°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

En examinant les produits secondaires qui se forment dans la fabrication de l'aniline, Hofmann a obtenu une base fusible à 45° et qu'il désigne sous le nom de *xénylamine*. Le produit qui passe au-dessus de 330° est traité par l'acide sulfurique dilué ; outre le sulfate de paraniline, qui est soluble, on obtient un sulfate remarquable par son peu de solubilité. Il se sépare en masses cristallines jaunâtres, demi-solides, souillées de sulfate huileux, qu'on enlève par l'alcool bouillant ; on reprend le résidu par une grande quantité d'eau bouillante ; celle-ci abandonne le sel, après filtration, sous forme d'une masse cristalline. Pour isoler la base, on met le sel en suspension dans l'alcool faible et on ajoute une lessive de soude : la solution alcaline dépose, par une affusion d'eau, la nouvelle base sous forme d'écailles incolores, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, bouillant sans altération à 322°. Elle paraît identique avec la base d'Osten.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{11}Az.HCl,$$

cristallise en petites lamelles incolores, solubles dans l'eau.

L'*azotate*,

$$C^{24}H^{11}Az.AzO^6H,$$

est en lamelles minces, incolores, assez solubles dans l'eau froide.

Le *sulfate*,

$$(C^{24}H^{11}Az)^2.S^2H^2O^8,$$

est en lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau froide (O.). D'après Hofmann, il cristallise en petites aiguilles très peu solubles dans l'eau, même bouillante, un peu plus solubles dans l'alcool.

Traité par le nitrite de potassium, il se transforme en *monohydroxyle-diphényle*,

$$C^{24}H^{10}O^2.$$

Ce dérivé, qu'on isole par distillation avec la vapeur d'eau, est sous forme de lamelles incolores, très brillantes; il cristallise dans le chloroforme en lamelles nacrées; il est soluble dans l'alcool et se colore en vert par l'acide sulfurique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{11}Az.HCl,PtCl^2 + H^2O^2,$$

est en lames jaunes, brillantes, solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid.

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps l'amidodiphényle avec de l'acide acétique glacial, on obtient l'*acétamidodiphényle*,

$$C^4H^2O^2(C^{24}H^{11}Az),$$

corps qui se présente sous forme d'aiguilles incolores, longues, brillantes, fusibles à 167°, assez solubles dans l'alcool froid (O.).

Soumises à plusieurs reprises à l'action successive de l'iodure d'éthyle et de l'oxyde d'argent, la xénylamine fournit un produit qui donne un sel de platine ayant pour composition

$$C^{32}H^{20}AzPt^{2}Cl^{3} = C^{24}H^{9}(C^{4}H^{5})Az.HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Décomposé par l'hydrogène sulfuré, ce sel a été traité par Hofmann successivement par l'oxyde d'argent, l'iodure d'éthyl, le chlorure d'argent et le chlorure platinique. Après ces traitements, le sel platinique ne change pas de composition, car on obtient un *bromure*,

$$C^{32}H^{20}AzBr = [C^{24}H^{10}(C^{4}H^{5})Az.]Br,$$

qui cristallise en très beaux prismes ; et un iodure également cristallisé,

$$C^{30}H^{20}AzI = [C^{24}H^{10}(C^{4}H^{5})^{2}Az]I.$$

Lorsqu'on traite par l'oxyde d'argent les solutés alcooliques de ces sels, on obtient un liquide neutre, qui dépose par concentration de longues aiguilles incolores, fusibles au-dessus de 100°, volatiles sans décomposition, solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther. Ce dérivé a pour formule

$$C^{32}H^{19}Az = Az\left\{\begin{array}{l}C^{24}H^{9}\\C^{4}H^{5}\\C^{4}H^{5},\end{array}\right.$$

ce qui démontre que la base primitive n'est pas la diphénylamine

$$C^{24}H^{11}Az = Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^{5}\\C^{12}H^{5}\\H,\end{array}\right.$$

mais une monamine primaire :

$$C^{24}H^{11}Az = Az\left\{\begin{array}{l}C^{24}H^{9}\\H\\H.\end{array}\right.$$

Le dérivé diéthylique est une monamine tertiaire qui n'est pas attaquée par l'iodure d'éthyle ; mais, avec l'iodure de méthyle, elle fournit un iodure que l'oxyde d'argent transforme en une solution alcaline possédant les caractères des bases de la quatrième espèce. Transformée en chlorure, elle fournit avec le chlorure platinique un sel peu soluble, ayant pour formule

$$C^{34}H^{22}Az,Pt^{2}Cl^{3} = [C^{24}H^{9})(C^{4}H^{5})^{2}(CH^{3})Az]Cl.Pt^{2}Cl^{2}.$$

Le chlore, le brome et en général les agents oxydants attaquent la xénylamine avec production de composés noirs.

Dirigé dans une solution alcoolique de la base, l'acide azoteux engendre des cristaux rouges, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, ayant pour formule

$$C^{48}H^{19}Az^{3} = Az^{2}\left\{\begin{array}{l}C^{24}H^{9}\\C^{24}H^{9}\\H.\end{array}\right.$$

Ce dérivé reproduit facilement son générateur, avec formation d'un composé aromatique.

A la fin de son mémoire, Hofmann fait ressortir les rapports qui existent entre la xénylamine et la benzidine de Zinin ou xénylène-diamine :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^{24}H^{9}\\H\\H.\end{array}\right. \qquad Az^{2}\left\{\begin{array}{l}C^{24}H^{8}\\H^{2}\\H^{2}.\end{array}\right.$$

Xénylamine. Benzidine.

II. Bases $C^{26}H^{13}Az$.

1°

BASE $C^{26}H^{13}Az$

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Equiv. . .} & C^{26}H^{13}Az.\\ \text{Atom. . .} & C^{13}H^{13}Az = C^{13}H^{11}.AzH^{2}\ (?).\end{array}\right.$$

Le produit brut de la distillation des dernières portions des queues d'aniline constitue une matière goudronneuse noire, à odeur désagréable. Lorsqu'on la traite à chaud par l'acide chlorhydrique et qu'on l'étend d'eau pour séparer les matières oléagineuses, la lessive de soude sépare une huile légère, qui commence à bouillir vers 22° ; la portion qui passe à 280-320° fournit du sulfate de naphtylamine peu soluble, ainsi qu'une matière noire, qui donne par l'acide azotique un azotate cristallisé, incolore, ayant pour formule

$$C^{26}H^{13}Az.AzO^{6}H.$$

La base libre se précipitant en flocons blancs, que l'éther dissout et abandonne en prismes volumineux, fusibles à 47°.

Traitée par la potasse alcoolique et le chloroforme, elle dégage l'odeur des isocyanures, ce qui semble indiquer qu'il s'agit d'une base primaire, peut-être l'*amidocrésylphényle*.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{13}Az.HCl,$$

cristallise en larges aiguilles aplaties, incolores, fusibles vers 200°. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, à peine dans un excès d'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate* est en longues aiguilles, jaune clair, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'*azotate* se présente sous forme d'aiguilles étoilées, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, à peine dans l'acide nitrique; chauffé avec ce dernier, il se transforme en un corps rouge, annlogue à la rosaniline.

Le *sulfate*, qui est très soluble, cristallise en aiguilles blanches, groupées en agrégations sphéroïdales.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{26}H^{13}Az),$$

est en aiguilles incolores, fusibles à 114°,2, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther (Jackson).

Carnelley a décrit une base isomérique avec la précédente, obtenue en réduisant le nitrocrésylphényle. En effet, elle est sous forme d'un liquide huileux, qui abandonne peu à peu des aiguilles fusibles à 93-97° ; son chlorhydrate qui est en petites aiguilles soyeuses, ne fond qu'à 280-283°.

2°

MÉTHYLDIPHÉNYLAMINE.

(Voyez : *Méthylphénylaniline*, p. 411.)

3°

PHÉNYLTOLYLAMINE.

(Voyez : *Phényl-p-toluidine*, p. 609.)

4°

BENZYLANILINE.

(Voyez p. 415.)

5°

BENZHYDRYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az$.
{ Atom. . . $C^{13}H^{13}Az = (C^6H^5)^2.CH.AzH^2$.

L'ammoniaque aqueuse concentrée réagit lentement à froid sur le diphénylméthane monobromé, $C^{26}H^{11}Br$. Au bout de 24 heures, la masse devient liquide et elle se solidifie de nouveau après 48 heures.

En reprenant le produit solide par l'alcool bouillant, il se dépose de fines aiguilles, fusibles à 136°, indifférentes, inattaquables par l'iodure de méthyle et le chlorure d'acétyle ; c'est la *dibenzylhydrylamine*,

$$C^{52}H^{23}Az,$$

en atomes

$$C^{26}H^{23}Az = [(C^6H^5)^2.CH^2]^2.AzH.$$

Les eaux mères alcooliques abandonnent à l'évaporation une masse demi-solide, formée en partie de dibenzylhydrylamine. Ce produit, repris par l'eau bouillante, cède à cette dernière un bromhydrate, que l'ammoniaque précipite sous forme d'un liquide huileux.

Ce liquide se convertit à la longue en lamelles hexagonales, microscopiques, possédant deux angles de 71-72°, et quatre de 54° environ. Les plans d'extinction sont parallèles et perpendiculaires à la diagonale qui joint les sommets des deux angles de 71-72°. C'est la benzhydrylamine de Friedel et Balsohn.

Elle bout vers 295°. Elle donne avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique des sels peu solubles à froid, cristallisant en fines aiguilles.

Additionnée de chlorure platinique, la liqueur chlorhydrique laisse déposer un *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{13}Az.HCl.PtCl^2,$$

qui cristallise en jolies lamelles d'un jaune orangé, fort peu solubles à froid, très solubles dans l'eau bouillante.

6°

AMIDOPHÉNYLTOLYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az$.
{ Atom. . . $C^{13}H^{13}Az = C^{13}H^{11}.AzH^2$.

C'est la base de Carnelley, fusible à 93-97°.

III. Bases $C^{28}H^{15}Az$.

1°

DITOLYLAMINE.

(Voyez p. 519 et 611.)

2°

DIBENZYLAMINE.

(Voyez p. 636.)

3°

PHÉNYLXYLIDINE.

(Voyez p. 665.)

IV. Bases $C^{30}H^{17}Az$.

1°

MÉTHYLDITOLYLAMINE.

(Voyez p. 612.)

2°

TOLYLXYLIDINE.

(Voyez p. 665.)

V. Bases $C^{32}H^{19}Az$.

1°

ÉTHYLDITOLYLAMINE.

(Voyez p. 612.)

2°

ÉTHYLDIBENZYLAMINE.

(Voyez p. 641.)

3°

DIXYLYLAMINE.

(Voyez p. 666.)

4°

DITOLYLMÉTHYLAMINE.

(Voyez p. 669).

5°

DIPHÉNYLÉTHYLAMINE.

(Voyez p. 671.)

VI. Bases $C^{34}H^{21}Az$.

1°

ISOAMYLDIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{10}(C^{24}H^{11}Az)$.
Atom. . . $C^{12}H^{10}(C^{5}H^{11})Az$.

2°

ŒNANTHYLIDÈNE-NAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{21}Az = C^{14}H^{12}(C^{20}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{17}H^{21}Az = C^{7}H^{14}.Az.C^{10}H^{7}$.

Le bisulfite de naphtylamine cristallise en paillettes nacrées, qui perdent de l'acide sulfureux à l'air. Une solution chaude de ce sel est-elle additionnée d'aldéhyde benzoïque, il se sépare, par le refroidissement, des cristaux ayant pour formule

$$C^{20}H^{9}Az.S^{2}H^{2}O^{6}.C^{14}H^{6}O^{2}.$$

Ce sel, qui est inaltérable à froid, perd à chaud de l'acide sulfureux et se transforme en œnanthylidène-naphtylamine, corps dépourvu de propriétés basiques (Papasogli).

VII. Bases $C^{38}H^{25}Az$.

ISOAMYLDITOLYLAMINE.

(Voyez p. 613.)

VIII. Bases $C^{40}H^{27}Az$.

DICUMYLAMINE.

(Voyez p. 686.)

BASES $C^{2n}H^{2n-15}Az$.

1°

CARBAZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{9}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{9}Az = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \Big> AzH$.

En 1872, Græbe et Glaser ont rencontré dans l'anthracène brut un corps moins fusible que l'anthracène, formant avec l'acide picrique de beaux cristaux rouges, qu'on obtient par cristallisation dans les portions élevées du goudron de houille.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on distille de grandes quantités d'aniline avec de la chaux.

En recueillant les portions qui passent en dernier lieu et qui ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique, on isole un corps sublimable en belles lamelles et identique avec le carbazol (Braun et Greiff).

2° En faisant passer des vapeurs d'aniline dans un tube chauffé au rouge (Græbe).

Il se forme en abondance de l'hydrogène, de l'ammoniaque et du cyanure d'ammonium. Le produit distillé, après lavage à l'acide chlorhydrique, traitement à l'alcool et sublimation, abandonne de beaux cristaux de carbazol. Le rendement est faible et la présence de la chaux ne l'augmente pas. Græbe admet que la décomposition a lieu d'après l'équation suivante :

$$2C^{12}H^{7}Az = H^{2} + AzH^{3} + C^{24}H^{9}Az.$$

3° Lorsqu'on fait passer la diphénylamine en vapeurs dans un tube chauffé au rouge, le rendement étant ici plus grand qu'avec l'aniline :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{4} \\ C^{12}H^{4} \end{matrix}\right\} AzH^{3} - H^{2} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4} \\ C^{12}H^{4} \end{matrix}\right\} AzH.$$

4° En opérant de la même manière sur la méthyldiphénylamine.

Dans ces conditions, il ne se forme pas de méthylcarbazol, mais on obtient de la benzine, de l'aniline, de la diphénylamine, du carbazol, ainsi que de l'azote, de l'hydrogène et du gaz des marais, c'est-à-dire la plupart des produits de décomposition pyrogénés de la diphénylamine (Græbe).

Pour retirer le carbazol de l'anthracène brut, on dissout la portion du goudron de houille, qui passe entre 320 et 360°, dans 8 fois son poids d'un mélange chaud de toluène et de xylène; on ajoute au soluté 1,5 partie d'acide picrique, après avoir filtré, si toute la masse n'est pas soluble dans les hydrocarbures. La solution claire laisse déposer des cristaux rouges de picrate de carbazol. On les lave avec le dissolvant et on les décompose à l'ébullition avec de l'eau ammoniacale. Le carbazol se dépose en cristaux bruns, qu'on fait cristalliser dans l'alcool (G. et G.).

Zeidler a proposé la marche suivante, qui repose entièrement sur l'emploi des dissolvants :

On épuise la masse anthracénique par l'acide sulfurique étendu, pour la priver d'acridine, puis on l'épuise par l'éther acétique, en la traitant chaque fois par son poids environ de ce dissolvant; on filtre à la trompe et on distille l'éther; la partie insoluble, qu'on laisse de côté, contient plusieurs substances, notamment de l'anthracène et du chrysène.

La partie soluble, après expulsion de l'éther, est épuisée successivement par l'alcool bouillant (on ne sépare le liquide qu'après refroidissement), par la benzine froide et la benzine bouillante.

La portion soluble dans l'alcool passe de 260 à 285° et fond au-dessus de 100°; on l'épuise par le sulfure de carbone; la partie insoluble, purifiée par cristallisation dans l'alcool, fond à 247° et constitue le carbazol, tandis que la partie soluble dans le sulfure de carbone est constituée surtout par du phénanthrène fusible à 103-105°, accompagnée d'un peu d'un corps fusible à 112°, sans doute le fluorène (Zeidler).

Le carbazol est sous forme de tables incolores, fusibles à 238° (G. et G.), à 247° (Z.); il bout à 351°,5. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,88 (théorie, 5,85).

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique glacial. Suivant Bechi, 100 parties de toluène en dissolvent 0,55 à 16°,5, et 5,46 à la température d'ébullition de l'eau; 100 parties d'alcool absolu froid en prennent 0,92 à 14°, et 3,88 à la température d'ébullition de l'alcool. Il se dissout dans l'acide sulfurique pur, qui se colore en jaune; la teinte devient d'un vert intense en présence de traces de chlore, de brome, d'iode ou d'acide chromique. Avec l'acide azotique, il y a une coloration verte à froid, jaune à chaud, puis formation de dérivés nitrés. Le chlore et le brome fournissent également des produits de substitution.

Chauffé avec la potasse caustique vers 220-240°, il donne une masse jaunâtre, sans doute du *carbazol-potassium*, que l'eau décompose avec mise en liberté de carbazol. Il s'unit également avec l'acide sulfurique, l'acide acétique ou mieux l'anhydride acétique. Traité par l'acide iodhydrique et le phosphore, à 220°, il fixe de l'hydrogène et se convertit en carbazoline (Voy. p. 888).

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate de cette dernière base, le sel perd 2 équivalents d'hydrogène et se convertit en *hydrocarbazol* (Voy. ce mot).

Le *picrate* de carbazol,

$$C^{24}H^9Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

se dépose par le refroidissement d'une solution, dans l'alcool chaud, de 1 partie de carbazol et 1,5 partie d'acide picrique.

Il est en belles aiguilles rouges, peu solubles dans la benzine froide, plus solubles dans la benzine bouillante et dans l'éther. On peut le sublimer presque sans altération, tandis que l'eau, les acides et les alcalis le décomposent. Il fond à 182°.

Trichlorocarbazol.

Formules { Équiv . . $C^{24}H^6Cl^3Az$.
Atom . . . $C^{12}H^6Cl^3Az$.

Le chlore n'engendre que des produits poisseux, lorsqu'on le fait réagir directement sur le carbazol; mais il en est autrement lorsqu'on opère en présence de l'acide acétique : le liquide s'échauffe, devient successivement bleu, vert clair, jaune et rouge. En arrêtant l'action à la teinte vert clair, une affusion d'eau détermine la formation d'un précipité verdâtre, qui cristallise dans la benzine en longues aiguilles verdâtres, fusibles à 180°. C'est le carbazol trichloré.

Il se sublime en belles aiguilles vertes, qui entrent en ébullition vers 440°, mais en se décomposant. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. La solution sulfurique est d'un vert clair, qui passe au vert émeraude avec une trace d'acide nitrique. La potasse alcoolique ne l'attaque pas. Il donne avec l'acide picrique des cristaux rouges, prismatiques, fusibles à 100° (Knecht).

Hexachlorocarbazol.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{3}Cl^{6}Az$.
Atom. . . $C^{12}H^{3}Cl^{6}Az$.

C'est le produit final de l'action du chlore libre sur le carbazol.

Il cristallise dans la benzine en longues aiguilles jaunes, non sublimables, fondant à 225°, en s'altérant. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, davantage dans la benzine. La solution sulfurique est d'un jaune vert, qui passe successivement au bleu, au violet, au rouge et finalement au jaune, en présence d'une trace d'acide nitrique. L'acide nitrique le dissout sans le modifier, même à chaud.

Octochlorocarbazol.

Formules { Équiv. . . $C^{24}HCl^{8}Az$.
Atom. . . $C^{12}HCl^{8}Az$.

Ce dérivé résulte de l'action du perchlorure d'étain sur le dérivé précédent; il faut modérer la réaction au début, en refroidissant le mélange. En épuisant la masse par l'acide chlorhydrique concentré, puis par l'alcool, il reste une poudre blanche, qu'on fait cristalliser dans la benzine.

L'octochlorocarbazol cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 275°, sublimables, peu solubles dans la benzine froide, l'alcool, l'éther, l'acide acétique. L'acide sulfurique concentré le dissout seulement en présence d'un peu d'acide nitrique; le soluté, qui est d'abord bleu, passe rapidement au jaune d'or.

Un excès de perchlorure d'antimoine fournit de la perchlorobenzine, $C^{12}Cl^{6}$, et non le perchlorodiphényle.

Nitrosocarbazol.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{8}(AzO^{2})Az$.
Atom. . $C^{12}H^{8}Az(AzO) = \begin{matrix} C^{6}H^{4} \\ | \\ C^{6}H^{4} \end{matrix} \rangle Az(AzO)$.

On délaye 3 parties de carbazol dans 80 parties d'acide acétique, d'une densité de 1,04; on chauffe à 70-80°, puis on ajoute peu à peu 9 parties d'azotite de potassium, dissous dans 20 parties d'eau. Après une demi-heure d'ébullition, on laisse refroidir et on fait cristalliser dans l'alcool; on reprend le produit par le sulfure de carbone, qui laisse de côté le carbazol libre.

On peut encore introduire l'azotite sec dans du carbazol délayé dans un mélange d'éther et d'acide acétique : la base, peu soluble dans l'éther, se dis-

sout à mesure que la réaction s'accomplit. Lorsque la dissolution est complète, on ajoute un peu d'acide acétique glacial pour activer la réaction, et celle-ci est terminée lorsque l'évaporation du dissolvant ne donne plus que due aiguilles jaunes.

Le nitrosocarbazol cristallise en longues aiguilles aplaties, d'un jaune d'or, fusibles à 82°, se sublimant ensuite, mais en s'altérant. Il est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'alcool, surtout à chaud.

Une ébullition prolongée avec l'alcool reproduit son générateur; il en est de même des agents réducteurs, tandis que l'ammoniaque est sans action. La potasse aqueuse ne l'attaque pas à froid ; avec la potasse alcoolique il se produit une couleur rouge sang (Zeidler).

Tétranitrocarbazol.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{5}(AzO^{4})^{4}Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{5}(AzO^{2})^{4}Az. \end{cases}$$

Le carbazol forme avec l'acide nitrique plusieurs produits de substitution.

Le *dérivé tétranitré* s'obtient en attaquant le carbazol par 30 fois son poids d'acide nitrique, d'une densité de 1,49 ; on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète et on précipite par l'eau.

Il est à peine soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine. Il se dépose dans l'acide acétique en cristaux déliés, d'un jaune citron.

La potasse étendue et bouillante le colore en rouge brun, sans le dissoudre, et le produit de la réaction est un dérivé potassique, donnant sensiblement à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule

$$C^{24}H^{4}K(AzO^{4})^{4}.Az.$$

Acétylcarbazol.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{28}H^{11}AzO^{2} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{24}H^{9}Az). \\ \text{Atom.} \ldots & C^{14}H^{11}AzO = C^{12}H^{8}Az(C^{2}H^{3}O). \end{cases}$$

On chauffe à 230-240°, pendant 7 à 8 heures, parties égales de carbazol et d'anhydride acétique; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool étendu. Lorsqu'on remplace l'anhydride par le chlorure acétique, le produit est souillé de matières brunes, dont il est difficile de se débarrasser.

L'acétylcarbazol cristallise en lamelles blanches, fusibles à 69°, bouillant au-dessus de 360°, avec décomposition partielle. Il se dissout dans l'alcool, l'éther et la benzine; il ne se colore ni avec l'acide sulfurique, ni avec l'acide chlorhydrique (Græbe et Glaser).

Méthylcarbazol.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}Az = C^2H^2(C^{24}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{13}H^{11}Az = C^{12}H^8Az(CH^3)$.

On fond le carbazol avec la moitié de son poids de potasse caustique, et on chauffe le carbazol potassé, qui en résulte, à 170-190°, avec 3 ou 4 parties d'iodure de méthyle. On reprend par l'eau bouillante et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant.

Le méthylcarbazol est en lamelles nacrées, blanches, fusibles à 87°. Il se comporte, vis-à-vis de l'acide sulfurique et de traces d'acide nitrique, comme son générateur.

La *combinaison picrique*

$$C^{26}H^{11}Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$$

cristallise en aiguilles d'un rouge violet foncé, solubles dans l'alcool, fusibles à 147°.

Éthylcarbazol.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}Az = C^4H^4(C^{24}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Az = C^{12}H^8Az(C^2H^5)$.

Se prépare, comme le précédent, au moyen de l'iodure d'éthyle.

Il est en lamelles fusibles à 67-68°, solubles dans l'éther et dans l'alcool, surtout à chaud, insolubles dans l'eau.

La *combinaison picrique* fond à 97° et cristallise en fines aiguilles d'un rouge clair.

En réduisant le méthyl et l'éthylcarbazol par l'acide iodhydrique en présence du phosphore, on obtient seulement de la carbazoline. Toutefois on peut obtenir l'*éthylcarbazoline,*

$$C^4H^4(C^{24}H^{15}Az),$$

en chauffant à 100° la carbazoline avec de l'iodure d'éthyle et de l'alcool; à l'évaporation, il se dépose de grands cristaux tabulaires d'iodhydrate d'éthylcarbazoline (Græbe, Knecht, Behaghel von Adlerskron).

Carbonylcarbazol.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ldots & C^{26}H^{9}AzO^{2}=C^{2}O^{2}(C^{24}H^{9}Az).\\ \text{Atom.}\ldots & C^{13}H^{9}AzO=\begin{matrix}C^{6}H^{4}.CO\\ \vert\\ C^{6}H^{4}.AzH\end{matrix}\end{cases}$$

Lorsqu'on fond le carbazol avec 10 à 12 fois son poids d'acide oxalique, la masse se colore en bleu, dès que toute trace d'eau de cristallisation a disparu. Suida considère le corps qui prend naissance comme l'*anhydride de l'acide o-amido-phényl-benzoïque*.

Pour l'isoler, on épuise successivement la masse fondue par l'eau chaude et par la benzine ; on reprend le résidu par l'alcool bouillant, on filtre et on évapore. Il reste une masse cristalline, d'un bleu violacé, insoluble dans l'eau, la benzine et l'essence de pétrole, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial; elle donne avec les alcalis une solution incolore, qui est précipitée en bleu par les acides.

Lorsqu'on dissout le carbonylcarbazol dans la potasse alcoolique et qu'on ajoute de l'eau, il se fait un précipité jaune, répondant à la formule :

$$C^{26}H^{10}AzKO^{4}.$$

Dissous dans l'acide sulfurique, il donne un soluté que l'eau ne précipite plus. L'acide nitrique le colore en brun, puis le dissout avec une couleur rouge. Sa solution acétique est précipitée en vert par l'acide azoteux.

Lorsqu'on le dissout dans l'acide nitrique, d'une densité de 1,45, puis qu'on ajoute de l'eau, il se précipite des dérivés *di* et *tétranitrés* de l'acide.

Le *dinitrocarbonylcarbazol*, ou *acide dinitro-o-amido-phénylbenzoïque*,

$$C^{26}H^{9}(AzO^{4})AzO^{4},$$

est une poudre jaune, compacte, qui reste à l'état insoluble lorsqu'on épuise le mélange par l'alcool ou par l'acide acétique cristallisable. Ces dissolvants enlèvent au mélange le *dérivé tétranitré*,

$$C^{26}H^{7}(AzO^{4})^{4}AzO^{4}.$$

L'*acétylcarbonylcarbazol*,

$$C^{30}H^{11}AzO^{4}=C^{4}H^{2}O^{2}(C^{26}H^{9}AzO^{2}),$$

se prépare au moyen de l'anhydride acétique. Il reste sous forme d'une poudre grise, lorsqu'on épuise le produit de la réaction par l'alcool bouillant ou par l'acide acétique glacial.

Enfin, lorsqu'on verse du brome dans une solution acétique de l'anhydride, il se sépare une poudre bleue, représentant un *dérivé tribromé* de l'anhydride ou de l'acide, $C^{26}H^{6}Br^{3}AzO^{2}$ ou $C^{26}H^{8}Br^{3}AzO^{4}$ (Suida).

2°

HYDRURE D'ANTHRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az = C^{14}H^{11}.AzH^{2}$.

On fait bouillir une solution alcoolique d'anthramine avec de l'amalgame de sodium, en neutralisant de temps en temps par l'acide acétique. La fluorescence de l'anthramine disparaît peu à peu; en ajoutant de l'eau, l'hydrure se précipite; on le purifie par cristallisation dans l'alcool faible.

Il est en fines aiguilles incolores, qui jaunissent à l'air, et qui fondent à la température du bain-marie, en se ramollissant d'abord.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{15}Az.HCl,$$

cristallise en aiguilles brillantes, incolores, peu solubles.

Fondu avec l'acide arsénique, l'hydrure d'anthramine fournit une masse bleue, comme son générateur.

Son acide sulfoné a été appliqué à la préparation des matières colorantes azoïques.

Le produit dérivé de la résorcine teint la soie et la laine en orange, tandis que celui qu'on obtient avec l'anthrol teint les fibres animales en brun violet (Liebermann et Bollert).

BASES $C^{2n}H^{2n-17}Az$.

I. Bases $C^{26}H^{9}Az$.

1°

ACRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{9}Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{9}Az = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ Az \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{4}$.

L'acridine est une base qui a été trouvée en 1870 par Graebe et Caro dans l'anthracène brut ; elle a été ainsi nommée en raison de l'action irritante qu'elle exerce sur les tissus.

On lui donna d'abord la formule $C^{24}H^{9}Az$, ce qui en ferait un isomère du carbazol. Riedel a émis l'opinion que l'acridine avait probablement 26 équivalents de carbone et qu'on pouvait la considérer comme de l'anthracène dans lequel un groupement CH était remplacé par un atome d'azote.

La synthèse de l'acridine par Bernthsen et Bender est venu confirmer cette supposition : l'acridine est à la quinoléine ce que celle-ci est à la pyridine et l'on peut l'envisager comme se rattachant à l'anthracène, comme l'indique le schéma ci-dessus. D'ailleurs, de nouvelles analyses faites par Graebe conduisent à la formule $C^{26}H^{9}Az$.

Pour préparer l'acridine, on fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu la portion demi-solide du goudron de houille qui passe entre 300 et 360° ; on précipite la liqueur filtrée par le dichromate de potassium et on épuise le dépôt brunâtre, à plusieurs reprises, par l'eau bouillante. Les solutions aqueuses réunies laissant déposer, par le refroidissement, des cristaux orangés de chromate d'acridine. On lave le sel à l'eau froide, on le décompose à chaud par l'ammoniaque ; on purifie la base libre en faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau son chlorhydrate, avec la précaution d'ajouter de l'acide chlorhydrique, afin que les eaux mères ne retiennent que peu de sel ; le chlorhydrate est ensuite décomposé par l'ammoniaque.

Bernthsen a découvert que les acides organiques réagissent sur la diphénylamine en donnant naissance à des bases tertiaires, en présence d'un corps déshydratant, comme le chlorure de zinc. C'est ainsi qu'en chauffant vers 250° un mélange de chlorure de zinc, de diphénylamine et d'acide benzoïque, on obtient la base $C^{38}H^{13}Az$, qui est la *phénylacridine*,

$$C^{14}H^{6}O^{4} + (C^{12}H^{4})^{2}AzH^{3} = 2H^{2}O^{2} + C^{38}H^{13}Az.$$

On obtient de même avec l'acide acétique la *méthylacridine*, et avec l'acide formique l'*acridine*, dernier corps identique avec celui de Graebe et Caro :

$$C^{2}H^{2}O^{4} + (C^{12}H^{4})^{2}AzH^{3} = 2H^{2}O^{2} + C^{26}H^{9}Az.$$

L'acridine cristallise en prismes orthorhombiques, incolores à l'état de pureté parfaite ; elle fond à 107° et distille sans décomposition au-dessus du point

d'ébullition du mercure ; toutefois, elle se sublime déjà vers 100° et est facilement entraînée par la vapeur d'eau. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,1 (Théorie : 6).

Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble à chaud ; l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les hydrocarbures la dissolvent aisément, en donnant des solutés doués d'une belle fluorescence bleue. Elle exerce une action irritante sur les muqueuses, attaque la peau et répand une odeur caractéristique, surtout à chaud. Elle possède une réaction faiblement alcaline.

L'acridine est très stable, difficilement attaquable par les réactifs. L'acide sulfurique ne l'attaque qu'au-dessus de 200°, pour former un acide trisulfoné ; elle résiste à la potasse caustique et à l'acide chlorhydrique, même à 280° ; on peut la distiller sur la poudre de zinc ou sur de la chaux sodée, sans parvenir à l'altérer. Elle résiste énergiquement à l'action des oxydants ; cependant le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique la transforment en une matière brune, encore peu connue. L'amalgame de sodium la réduit et l'iodure d'éthyle engendre des produits d'addition, mais non de substitution.

Sels d'acridine.

Les sels d'acridine sont cristallisables, dédoublables par l'eau. Ils ont généralement une teinte jaunâtre et leurs solutions étendues possèdent une fluorescence bleue, qui devient verte par la concentration, pour disparaître complètement dans les solutions très jaunes par transparence.

La double décomposition de ses sels par les carbonates régénère la base libre ; de même, l'acétate sec se décompose presque immédiatement en acridine et en acide acétique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^9Az.HCl + H^2O^2,$$

s'obtient par l'action directe de l'acide chlorhydrique en excès sur la base. Il cristallise en grands prismes jaunâtres, qu'il faut laver avec de l'acide chlorhydrique étendu, car l'eau pure les décompose. Sous la cloche sulfurique, il s'effleurit et prend une teinte jaune clair. Desséché à l'air, il retient une molécule d'eau. Il est peu soluble dans l'alcool.

Le *chloraurate*,

$$C^{26}H^9Az.HCl + Au^2Cl^3,$$

se précipite en petits cristaux jaunes, lorsqu'on additionne de chlorure d'or une solution chlorhydrique d'acridine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^9Az.HCl + PtCl^2,$$

est en petites aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, qui les décompose à l'ébullition.

Le *chloromercurate*,

$$C^{26}H^9Az.HCl + HgCl,$$

est un sel jaune, insoluble dans l'eau.

L'*azotate d'acridine*,

$$C^{26}H^9Az.AzO^6H,$$

cristallise en aiguilles jaunes.

Le *sulfate neutre*,

$$2(C^{26}H^9Az).S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

se dépose par le refroidissement en aiguilles jaune d'or, d'une dissolution d'acridine dans l'acide sulfurique étendu. Il faut opérer en présence d'un faible excès d'acide sulfurique. Desséchées sous la cloche sulfurique, ces aiguilles s'effleurissent et retiennent seulement une molécule d'eau, dernière molécule qui ne peut être enlevée qu'à une température de 90-100° ; mais alors le sel se dissocie avec perte de base. Il en est de même lorsqu'on fait bouillir le sel avec de l'eau.

Le sulfate neutre est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, beaucoup plus soluble dans l'alcool.

Le *sulfate acide*,

$$4(C^{13}H^9Az).3S^2H^2O^8,$$

s'obtient en précipitant par l'alcool une solution fortement acide de sulfate d'acridine.

Il cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Si on cherche à le faire cristalliser dans l'eau, il se transforme en sulfate neutre.

Le *sulfite d'acridine*,

$$2(C^{26}H^9Az).S^2H^2O^6,$$

est très caractéristique : il se dépose sous forme d'aiguilles d'un brun rougeâtre, lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers une dissolution de chlorhydrate d'acridine.

Il est à peine soluble dans l'eau, inaltérable à 100° ; mais il est décomposable par les acides et les alcalis, et il se dissocie en partie lorsqu'on le fait bouillir avec beaucoup d'eau.

En traitant une solution alcoolique d'acridine par l'acide sulfureux, il se dépose un sulfite brun foncé, renfermant un peu de sulfite acide.

Le sulfite d'acridine ne se dépose que par l'addition d'un peu d'acide, lorsqu'on mélange des solutions de sulfite de sodium et de chlorhydrate d'acridine. Sans cette précaution, la solution est presque incolore, ou abandonne des cristaux incolores, solubles dans l'eau, d'un sulfite double ayant pour formule

$$C^{26}H^{9}Az.S^{2}HNaO^{6}.$$

Periodures.

$$1° \quad (C^{26}H^{9}Az.HI)^{2}+I^{2}.$$

Il se forme lorsqu'on ajoute de la teinture d'iode à une solution iodhydrique d'acridine. C'est un précipité rouge brun, qu'on fait cristalliser à chaud dans l'alcool ; le soluté alcoolique est précipitable par l'eau.

Il est en tables rouge brun, qui sont presque noires, lorsque le dépôt s'est fait très lentement. Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en iode libre et en iodhydrate d'acridine, qui reste en dissolution ; l'acide sulfureux à froid produit la même décomposition.

$$2° \quad (C^{26}H^{9}Az.HI)^{2}+2I^{2}.$$

On l'obtient en traitant l'iodhydrate d'acridine par un grand excès de teinture d'iode.

Iodéthylate d'acridine.

Lorsqu'on chauffe l'acridine avec de l'iodure d'éthyle, on obtient une masse rouge, cristalline, formée d'un mélange de deux composés, qu'on sépare par des cristallisations fractionnées dans l'eau.

Le moins soluble, qui se dépose par conséquent en premier lieu, est en grandes aiguilles rouges, ayant pour composition

$$2(C^{26}H^{9}Az).C^{4}H^{5}I.$$

Le second, qui a pour formule

$$C^{26}H^{9}Az.C^{4}H^{5}I,$$

est en petites aiguilles rouges, qui se transforment peu à peu en iodéthylate peu soluble.

Ces deux composés sont d'ailleurs peu stables, car ils finissent par régénérer l'acridine, lorsqu'on les soumet à des cristallisations répétées.

Dérivés nitrés.

On connaît deux dérivés mononitrés de l'acridine et un dérivé dinitré. Ils prennent naissance simultanément lorsqu'on chauffe la base avec de l'acide nitrique, d'une densité de 1,45. En ajoutant de l'eau au produit de la réaction, le dérivé dinitré se précipite, tandis que les deux autres, α et β, restent en solution avec de l'ammoniaque ; on les sépare par cristallisation dans l'alcool : le dérivé α se dépose en premier lieu ; les eaux mères concentrées abandonnent ensuite l'isomère β.

α-nitro-acridine. — $C^{26}H^8(AzO^4)Az$.

Elle se dépose de la solution alcoolique en lamelles jaune d'or; on la purifie en la faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

Elle est en lamelles jaune d'or, fusibles à 214°, sublimables. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, l'éther et le chloroforme.

Les sels, qui sont semblables à ceux de l'acridine, ne sont pas fluorescents.

Le *chlorhydrate* est en cristaux prismatiques, jaunes, solubles dans l'eau.

L'*iodhydrate*, qui ressemble au précédent, donne naissance à un periodure, comme l'iodhydrate d'acridine.

Le *sulfate* est en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau.

β-nitro-acridine. — $C^{26}H^8(AzO^4)Az$.

Après avoir été purifiée à plusieurs reprises dans l'alcool, elle est sous forme de tables dures, qui se groupent en mamelons si elles ne sont pas très pures.

Elle donne avec les acides des sels analogues à ceux de son isomère, mais dont la couleur jaune est plus foncée.

Dinitro-acridine. — $C^{26}H^7(AzO^4)^2Az$.

Pour l'avoir en quantité notable, on chauffe l'acridine au bain-marie, pendant quelques heures, avec un mélange nitro-sulfurique, et on précipite finalement par l'eau. On obtient une poudre orangée, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique glacial.

Elle est alors en tables orangées, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, et surtout l'acide acétique glacial. Elle ne forme pas de sels avec les acides.

Hydro-acridines.

1° *Hydracridine.*

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}Az$.
{ Atom. . . $C^{13}H^{11}Az = C^6H^4 \langle {CH^2 \atop AzH} \rangle C^6H^4$.

Suivant Græbe et Caro, lorsqu'on réduit l'acridine par l'amalgame de sodium, il se forme deux produits d'addition, l'un soluble, l'autre insoluble. Bernthsen et Bender traitent simplement le chlorhydrate d'acridine par la poudre de zinc, ce qui donne seulement le dérivé soluble.

On chauffe une solution alcoolique d'acridine au bain-marie, pendant quelques heures, avec de l'amalgame de sodium. Lorsqu'une portion de la solution, additionnée d'un acide, ne se colore plus en jaune, la réaction est terminée. Il se sépare, par le refroidissement, des cristaux blancs. On distille alors la majeure partie de l'alcool, et on épuise le résidu avec de l'eau acidulée, pour enlever l'acridine non attaquée. La masse blanche, reprise par l'alcool bouillant, laisse déposer des cristaux, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'*hydracridine soluble* est en prismes incolores, fusibles à 169°, sublimables, se décomposant partiellement à la distillation. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool chaud et dans l'éther.

Lorsqu'on la chauffe jusqu'à 300°, ou en faisant passer ses vapeurs dans un tube chauffé au rouge sombre, elle reproduit son générateur.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus ne l'attaquent pas, même à l'ébullition. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et l'eau la précipite sans altération de cette solution ; la solution sulfurique est-elle chauffée à 100°, l'ammoniaque en précipite de l'acridine; chauffée avec de l'acide sulfurique étendu et du dichromate de potassium, elle se convertit en chromate d'acridine.

A 200-210°, l'acide iodhydrique la réduit avec production d'acridine et d'une autre base.

Elle ne se combine pas aux acides.

La formule $C^{26}H^{11}Az$ est justifiée par la réaction de l'azotate d'argent, conformément à l'équation suivante :

$$C^{26}H^{11}Az + 2AzO^6Ag = C^{26}H^9Az.AzO^6H + AzO^6H + 2Ag.$$

Le poids de l'argent réduit s'accorde nettement avec cette équation (Bernthsen et Bender).

Par l'action prolongée de l'almalgame de sodium elle se transforme en hydracridine insoluble.

L'*hydracridine insoluble* est d'ailleurs le corps qui reste indissous dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine; elle se dissout peu à peu dans la nitrobenzine bouillante, mais en se transformant en acridine; la même transformation s'accomplit lorsqu'on cherche à la distiller ou à la dissoudre dans l'acide sulfurique. Il est probable qu'elle dérive de deux molécules d'acridine.

2° *Octohydrure d'acridine.*

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{17}Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{17}Az$.

On vient de voir qu'en chauffant l'hydracridine avec de l'acide iodhydrique, il y a formation d'acridine et d'une autre base plus fusible. Dans cette réaction, il n'y a pas séparation d'iode, celui-ci enlevant de l'hydrogène; mais, en même temps, une autre portion d'hydrogène se fixe sur l'hydracridine. On obtient un meilleur résultat en chauffant, à 200° environ, 5 grammes d'acridine avec 2 grammes de phosphore rouge et 6 à 7 centimètres cubes d'acide iodhydrique fumant. L'iodhydrate de la nouvelle base cristallise directement dans les tubes.

La base libre cristallise dans l'alcool en lamelles incolores, fusibles à 84°, distillant à 320°; elle ne possède pas les propriétés irritantes de l'acridine et peut former des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{17}Az.HCl,$$

cristallise dans l'eau bouillante en lames incolores.

L'octohydrure d'acridine réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Traité par les anhydrides acétique ou benzoïque, il fournit les dérivés correspondants.

L'iodure de méthyle le transforme en octohydrure de méthylacridine.

Diamidohydro-acridine-acétone.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}Az^{3}O^{2} = C^{26}H^{7}(AzH^{2})^{2}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{13}H^{11}Az^{3}O = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} AzH \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{2}(AzH^{2})^{2}$.

La chlorodinitrobenzine (1 : 2 : 4) réagit avec facilité, non seulement sur les amines, mais encore sur certains amides acides, comme l'acide anthranilique et l'acide m-chloro-o-amidobenzoïque, pour fournir des dérivés, qui sont des acides diphénylamine-carboniques. En réduisant les groupes nitrés, il se fait des dérivés amidés, puis il y a séparation d'une molécule d'eau et formation de bases, répondant à la formule d'un dérivé de l'hydro-acridine.

On dissout dans l'alcool des quantités équimoléculaires d'acide anthranilique et de chlorodinitrobenzine, on ajoute un excès d'ammoniaque et on chauffe au réfrigérant ascendant. Au bout de peu de temps, il se dépose des cristaux brillants d'acide dinitro-diphénylamine-o-carbonique, à l'état de sel ammoniacal $C^{26}A^{8}(AzH^{4})(AzO^{4})^{2}O^{4}$. L'acide libre s'obtient en chauffant ce sel avec de l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 262-264°.

L'*acide chlorodinitrodiphénylamine-o-carbonique*,

$$C^{26}H^{8}ClAz^{3}O^{12},$$

se prépare d'une manière analogue, en faisant réagir la chlorodinitrobenzine sur l'acide métachloro-o-amidobenzoïque de Hübner. Il cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 280-282°.

Lorsqu'on réduit l'acide dinitro-diphénylamine-o-carbonique par l'étain et l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool, on obtient le chlorhydrate de la diamido-acridine-acétone : en neutralisant par la soude, la base se précipite en tables jaunes, fusibles à 222-223° (Jourdan).

La *chlorodiamidohydro-acridine-acétone* se prépare de la même manière en réduisant l'acide chloré.

Elle cristallise en aiguilles vertes, fondant vers 230° (J.), la diamidohydro-acridine-acétone est représentée par le schéma suivant :

CH, AzH, C.AzH², HC, C, C, CH, HC, C, C, C.AzH², CH, CO, CH

Méthylacridine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{11}Az = C^{2}H^{2}(C^{26}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{14}H^{11}Az = C^{6}H^{4} \langle {C(CH^{3}) \atop Az} \rangle C^{6}H^{4}$.

Elle prend naissance par synthèse au moyen de l'acide acétique, de la diphénylamine et du chlorure de zinc.

Elle ressemble entièrement à l'acridine. Comme cette dernière, elle donne un dérivé hydrogéné, cristallisable, reproduisant son générateur par oxydation.

Le permanganate l'oxyde lentement, avec production d'un acide sirupeux, très soluble dans l'eau, dont le sel ammoniacal neutre est précipité par le chlorure de baryum, l'azotate d'argent, l'azotate de plomb, mais non par le chlorure de calcium ou l'acétate de cuivre. D'après l'analyse du sel d'argent, on doit considérer cet acide comme un dérivé tricarboné, l'*acide quinoléine-tricarbonique*, $3C^2O^4(C^{18}H^7Az)$.

Phénylacridine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{13}Az = C^{12}H^4(C^{26}H^9)Az$.
Atom. . . $C^{19}H^{13}Az = C^6H^4 \langle {C(C^6H^5) \atop | \atop Az} \rangle C^6H^4$.

Elle a été préparée synthétiquement par Bernthsen et Bender, en faisant réagir le chlorure de zinc sur un mélange d'acide benzoïque et de diphénylamine. Elle se forme aussi, en petite quantité, par l'action du trichlorobenzyle sur la diphénylamine, ce qui fait qu'on peut l'envisager comme un dérivé du triphénylméthane.

Elle cristallise dans la benzine, ce qui n'a lieu ni pour l'acridine, ni pour la méthylacridine; elle fond à 178-180° et distille sans altération au delà de 360°. Elle est fluorescente, propriété qui apparaît surtout lorsqu'on verse dans l'eau la solution de ses sels.

Le *chlorhydrate* cristallise en grands prismes orangés.

La solution chlorhydrique donne un précipité brun avec l'iodure ioduré de potassium; des précipités jaunes, avec l'acide picrique, l'iodure de potassium, le chlorure platinique, le sublimé, le chromate de potassium.

L'*azotate*, qui est peu soluble, cristallise en longues aiguilles, aplaties et brillantes.

Le *sulfate* se dépose d'une solution bouillante en cristaux rhombiques.

Tous ces sels sont facilement dissociés par l'eau, mais non par l'alcool.

La potasse à 260° et l'acide chlorhydrique, même à la température de 280°, n'exercent pas d'action sensible sur la phénylacridine.

Sous l'influence de l'acide chromique, elle s'oxyde lentement, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide benzoïque.

Traitée par une solution de permanganate de potassium, légèrement acidulée par l'acide sulfurique, elle fournit un mélange d'acides phénylquinoléine-dicarbonique, phénylquinoléine-monocarbonique, et de dérivés carboxyliques de la phénylpyridine. Les sels de baryum se séparent par cristallisation fractionnées : le dérivé dicarbonique se sépare d'abord, puis le sel du dérivé monocarbonique, et, en dernier lieu, deux sels d'acides pyridine-carbonés (Claus et Nicolaysen).

Le produit d'addition chlorométhylé de la phénylacridine, attaqué par le per-

manganate, donne un acide $C^{26}H^{11}AzO^4$, probablement l'acide phényl-o-amido-benzoïque, dont on a préparé les sels de sodium, de baryum et d'argent.

Le chlorure de benzyle donne avec la phénylacridine un chlorhydrate de phénylacridine qui cristallise en prismes octaédriques, rouges, retenant trois molécules d'eau, alors que le même sel, obtenu par Bernthsen, est sous forme d'aiguilles jaunes, sans eau de cristallisation (C. et N.).

La phénylacridine est une base tertiaire, car le chlorure de benzoyle et l'anhydride acétique n'ont pas d'action sur elle. Par contre, elle fixe l'iodure de méthyle, à une température de 80-90°, pour former un iodure quaternaire,

$$C^{38}H^{13}Az.C^2H^3I,$$

qui se dépose d'une solution alcoolique en cristaux brillants, noirs, que la pulvérisation transforme en une poudre rouge-cinabre.

Cet iodure est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide, qui ne le dissocie pas ; mais la chaleur le dédouble en ses générateurs.

Traitée par l'oxyde d'argent, sa solution aqueuse donne une combinaison qui cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 108°, ayant pour formule

$$C^2H^2(C^{38}H^{13}Az)O.HO.$$

C'est l'*hydrate de méthylphénylacridinium*.

Il commence à fondre à 100°; chauffé plus fort, il se dédouble en phénylacridinine et en alcool méthylique.

Il se comporte comme une base énergique, facilement soluble dans les acides, pour engendrer des sels qui ne sont pas décomposables par l'eau. Il est soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau.

Le *chlorure* cristallise en aiguilles solubles dans l'eau froide.

Le *nitrate* est sous forme de longues aiguilles peu solubles.

Tous les sels, sauf l'iodure, fournissent des solutions douées d'une belle fluorescence verte. Ces solutions précipitent par le sublimé, le chlorure platinique, exactement comme les sels de phénylacridine.

L'*hydrophénylacridine*,

$$C^{38}H^{15}Az,$$

prend naissance lorsqu'on traite la solution fluorescente de chlorhydrate de phénylacridine par la poudre de zinc. La solution se décolore, et toute la matière organique précipitée peut être enlevée au dépôt par l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose de belles aiguilles incolores, fusibles à 163-164°.

Comme l'hydracridine et l'hydrométhylacridine, ce corps n'est plus basique; il perd de l'hydrogène à l'ébullition avec l'eau, ou mieux encore de l'acide sulfurique étendu et bouillant. De plus, sa solution éthérée, saturée de gaz chlorhydrique, laisse déposer peu à peu des cristaux de phénylacridine.

La *méthylhydrophénylacridine*,

$$C^2H^2(C^{38}H^{15}Az),$$

se forme en chauffant à 130-140° l'hydrophénylacridine avec l'iodure de méthyle.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores ou prismatiques, fusibles à 104°. Elle est dénuée de propriétés basiques.

L'*acétylhydrophénylacridine*,

$$C^4H^2O^2(C^{38}H^{15}Az),$$

se prépare en faisant bouillir l'hydrophénylacridine avec l'anhydride acétique. Elle se dépose dans la benzine, additionnée de ligroïne, en cristaux durs, groupés en mamelons, fusibles à 128°. Elle est peu soluble dans la ligroïne, aisément dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Lorsqu'on traite la méthylhydrophénylacridine par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, elle se transforme en chlorure de méthylphénylacridine, et celui-ci reproduit son générateur par la poudre de zinc.

Sous l'influence du chlorure de zinc, l'acide phtalique et la diphénylamine, l'acide benzoïque et l'éthylaniline, l'acide acétique, et la méthylaniline se combinent pour engendrer des combinaisons basiques; dans le dernier cas, on obtient une base à odeur quinoléique, peut-être la quinoléine elle-même.

β-**naphto-acridine.**

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{15}Az.$
Atom. . . $C^{21}H^{15}Az = C^{10}H^6 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ Az \end{matrix} \right\rangle C^{10}H^6.$

Ce dérivé a été préparé synthétiquement par Reed en faisant réagir sur le méthylal et l'acétone une solution chlorhydrique de β-naphtylamine.

La β-naphto-acridine cristallise en longues aiguilles, d'un jaune pâle, fusibles à 216°.

Phényl-β-naphtacridine.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{17}Az = C^{12}H^4(C^{42}H^{15}Az).$
Atom. . . $C^{27}H^{17}Az = C^{10}H^6 \left\langle \begin{matrix} Az \\ | \\ C \end{matrix} \right\rangle C^{10}H^6$
$\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^5$

Obtenue par Claus et Richter en chauffant la dinaphtylamine-β avec une partie d'acide benzoïque et deux parties d'anhydride phosphorique :

$$C^{40}H^{15}Az + C^{14}H^{6}O^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{54}H^{17}Az.$$

On épuise par la potasse caustique et par l'eau, on dessèche le résidu et on le soumet à la sublimation.

Le même corps prend encore naissance, à côté de la benzo-β-naphtylamine, lorsqu'on chauffe la β-naphtylamine avec du chlorure de benzoyle; il prend sans doute naissance aux dépens de la β-dinaphtylamine, qui se forme dans la première phase de la réaction (Klopsch).

La phényl-β-naphtacridine cristallise dans l'acide acétique ou la benzine en aiguilles jaune clair, brillantes, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool; elle fond à 295° (K.), à 294° (Cl. et R.).

Elle est douée de faibles propriétés basiques.

Le *chlorhydrate* se prépare en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une dissolution acétique de la base.

Il se dépose en lamelles rouges, décomposables par l'eau et par l'alcool.

Phénylbenzo-β-naphtacridine.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{22}H^{15}Az = C^{6}H^{4} \langle {Az \atop C} \rangle C^{10}H^{6}$, C portant $C^{6}H^{5}$

Cette base prend naissance lorsqu'on fait réagir l'anhydride phosphorique sur un mélange de β-naphtylphénylamine et d'acide benzoïque.

Elle cristallise en aiguilles à peine colorées, fusibles à 198°.

Le *chlorhydrate*, qui est relativement stable, peut être purifié par cristallisation dans l'alcool, ou dans l'eau légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique (Cl. et R.).

OXY- ET AMIDO-PHÉNYLACRIDINES.

Les acides organiques et la diméthylamine, traitée par les agents de condensation d'après la méthode de Skraup, se transforment en bases appartenant à la série de l'acridine : il y a élimination des éléments de l'eau.

Cette réaction, qui est générale, peut être exprimée par l'équation suivante, qui rend compte de la formation du premier terme de la série, l'acridine, au moyen de l'acide formique et de la diphénylamine :

$$C^2H^2O^4 + (C^{12}H^4)^2AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{26}H^9Az,$$

en atomes

$$HCO^2H + (C^6H^5)^2AzH = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ Az \end{array} \right\rangle C^6H^4 + 2H^2O.$$

Bernthsen et Hess ont appliqué cette réaction aux produits de condensation de la diphénylamine et des acides aromatiques, notamment l'acide benzoïque.

Méso-phényl-B₃-amido-acridine (¹).

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{38}H^{12}(AzH^2)Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C(C^6H^5) \\ | \\ Az \end{array} \right\rangle C^6H^3(AzH^2). \end{array} \right.$$

On chauffe un mélange de deux molécules d'acide benzoïque avec une molécule de p-amido-diphénylamine et son poids de chlorure de zinc. Après 8 heures de chauffe à 220-230°, on maintient la température pendant 2 ou 3 heures à 240-250°; on pulvérise le produit, puis on l'agite à plusieurs reprises avec de l'ammoniaque, pour enlever le chlorure de zinc et l'acide benzoïque libre. On traite alors le résidu par l'acide chlorhydrique bouillant, qui s'empare de la base, tout en laissant de côté une grande quantité de matière résineuse : l'ammoniaque précipite du soluté des flocons rouges, amorphes, qui n'ont pas été obtenus à l'état cristallin.

La base libre est jaune; ses dissolutions dans l'éther ou dans la benzine sont douées d'une fluorescence verte magnifique, alors que les sels sont rouges et dépourvus de fluorescence.

Elle teint les fibres en nuances d'un jaune-brun, moins brillantes que celles obtenues avec les sels de chrysaniline.

Traitée par l'acide chlorhydrique et la poudre de zinc, la phényl-amido-acridine donne un mélange de deux corps nettement caractérisés : le premier, doué de propriétés alcalines, cristallise en lamelles argentines, qui se colorent en brun vers 180° et fondent à 192°; le second, qui ne se combine pas aux acides, cristallise dans l'alcool ses cristaux confus, fondant à 155-160°.

1. Bernthsen ajoute le mot *méso* aux corps provenant de la substitution de l'hydrogène du carbone (α) par les groupes substituants. B et B′ sont les deux noyaux benzéniques.

Méso-phényl-B₃-oxyacridine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{13}AzO^2$.
{ Atom. . . $C^{19}H^{13}AzO = C^6H^4 \langle \overset{C^6H^5}{\underset{Az}{C}} \rangle C^6H^3(OH)$.

On chauffe pendant 12 heures, vers 220-240°, 1 molécule de p-oxydiphénylamine avec une molécule d'acide benzoïque et du chlorure de zinc. Le produit de la réaction, soluble dans une lessive de soude, est la phényl-oxyacridine.

On peut encore chauffer en vase clos à 200-220°, pendant 3 à 4 heures, la phényl-amido-acridine avec un grand excès d'acide chlorhydrique concentré. On reprend par l'eau chaude le contenu des tubes, on filtre et on ajoute de la soude caustique en excès. Le liquide filtré étant traversé par un courant d'acide carbonique, il se forme un précipité jaune, qu'on reprend par l'éther; on évapore et on purifie le produit par des cristallisations répétées dans l'alcool étendu.

L'oxyphénylacridine cristallise en lamelles ou en prismes jaunes, fusibles vers 275°; elle jouit à la fois de propriétés basiques et phénoliques. Ses dissolutions alcalines sont précipitées par l'acide carbonique.

La *méso-phényl-B_3-acétoxyacridine* se prépare en chauffant pendant 5 à 6 heures, vers 170-180°, la méso-phényl-oxyacridine avec de l'anhydride acétique; on purifie le dérivé méthylé par cristallisation dans l'éther.

Il cristallise en prismes fusibles à 173-174°, solubles dans les acides, insolubles dans les alcalis; il est saponifié à l'ébullition par les acides et les alcalis.

L'acide p-nitro-benzoïque et la diphénylamine ne fournissent avec le chlorure de zinc que des produits de décomposition, sans doute par suite de l'action oxydante du groupe nitré.

Avec l'acide-p-amido-benzoïque, il se forme un peu d'une substance qui cristallise dans l'alcool en petits prismes jaunes, fusibles à 215-219°, paraissant constituer la *méso-amido-phénylacridine*,

$$C^{38}H^{12}(AzH^2)Az,$$

en atomes

$$C^{19}H^{14}Az^2 = C^6H^4 \langle \underset{\underset{C^6H^4(AzH^2)}{|}}{\overset{Az}{C}} \rangle C^6H^4$$

Ce corps, qui renferme un groupe amidé, donne nettement la réaction de la carbylamine avec le chloroforme. La dissolution étendue de ses sels possède une fluorescence d'un bleu verdâtre, comme les sels de phénylacridine. Elle ne possède pas les caractères d'une matière colorante (Bernthsen et Hess).

2°

NAPHTOQUINOLÉINES.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^9Az$.
Atom. . . $C^{13}H^9Az = C^{10}H^6 \begin{cases} CH : CH \\ \quad\quad\ \ | \\ Az : CH. \end{cases}$

Deux isomères α et β répondent à cette formule. Ils ont été préparés synthétiquement par Skraup.

α-naphtoquinoléine.

On chauffe pendant 5 à 6 heures, à 150-160°, un mélange de 14 grammes d'α-nitronaphtaline, 30 grammes d'α-naphtylamine, 80 grammes de glycérine et 30 grammes d'acide sulfurique. En ajoutant de l'eau au produit de la réaction, il se sépare une matière résineuse, qu'on enlève par filtration ; on sature par la soude et on épuise par l'éther, on sèche celui-ci sur la potasse et on distille : au delà de 300°, il passe un liquide, qui se combine à l'acide sulfurique pour former un sel cristallin ; on le purifie par cristallisation et on le décompose ensuite par l'ammoniaque, pour mettre la base en liberté. Il est préférable de substituer la nitrobenzine à la nitronaphtylamine-α, en opérant comme pour l'isomère β.

L'α-naphtoquinoléine, ainsi préparée, est sous forme d'un liquide huileux, incolore, qui cristallise, après distillation, en prismes blancs, fusibles à 50°, bouillant à 251°, sous la pression de 0,747. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle forme des sels bien cristallisés.

Le *chlorhydrate* fournit un *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^9Az.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

qui cristallise en prismes jaune clair, fort peu solubles dans l'eau.

Le *picrate*,

$$C^{26}H^9Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

cristallise en aiguilles microscopiques.

Le *chromate*,

$$C^{26}H^9Az.HCr^2O^7,$$

est en aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau bouillante.

L'*iodométhylate*,

$$C^{26}H^9Az.C^2H^3I + 2H^2O^2,$$

se prépare en chauffant à 100°, pendant 6 heures, une solution méthylique de la base avec un excès d'iodure de méthyle.

Suivant qu'elle est plus ou moins ménagée, l'oxydation de la base fournit un quinon ou un acide dicarbonique.

L'*α-naphtoquinoléine-quinon*,

$$C^{26}H^7AzO^4,$$

se prépare en additionnant une solution d'α-naphtoquinoléine, dans l'acide acétique glacial, d'une quantité calculée d'acide chromique en solution acétique. On chauffe le tout jusqu'à coloration verte ; on fait alors bouillir pendant quelques minutes : une affusion d'eau précipite un liquide huileux, qui ne tarde pas à cristalliser, et qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool ou dans la benzine.

Ce quinon est en aiguilles orangées, foncées, fusibles à 205-207°, peu solubles dans l'acide acétique, assez solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, les acides minéraux. Il passe à la distillation.

Chauffé avec de la potasse, il donne une solution rouge-vineux, puis jaune. Traité par l'acide sulfureux, il se transforme en un corps blanc, sans doute l'hydroquinon correspondant.

L'acide *α-phénylpyridine-dicarbonique*.

$$C^{26}H^9AzO^8,$$

s'obtient en oxydant la base par le permanganate de potassium. A cet effet, on dissout 5 grammes de base dans 700 centimètres cubes d'eau, on ajoute 12 grammes de permanganate en solution saturée, puis on chauffe à 40-50°.

La réaction terminée, on filtre, on concentre, on neutralise par l'acide sulfurique, et on ajoute de l'alcool pour précipiter le sulfate de potassium. Il reste en solution alcoolique l'acide α, à l'état de sel potassique. On extrait l'acide libre, soit par précipitation directe au moyen de l'acide chlorhydrique, soit en formant un sel de plomb ou d'argent, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique.

Il est en cristaux indistincts, fusibles à 230-235°, moins solubles dans l'eau et dans l'alcool que ceux de l'isomère β.

La solution aqueuse présente les réactions suivantes :

Chlorure ferrique : précipité floconneux, brun rougeâtre ;

Sulfate ferreux : coloration jaunâtre ;

Acétate de cuivre : liqueur d'un bleu d'azur, qui laisse déposer peu à peu des aiguilles violettes.

Nitrate d'argent : précipité floconneux, soluble à chaud ;

Acétate de plomb : précipité blanc, pulvérulent ;

Chlorure mercurique : précipité blanc jaunâtre ;

Nitrate mercureux : précipité blanc floconneux.

Les chlorures de calcium, de baryum et de cobalt, le sulfate de nickel ne donnent lieu à aucun précipité :

Le *sel neutre de potassium* est une masse visqueuse, incristallisable ; le *sel acide* est instable, difficile à purifier.

Le *sel de calcium*,

$$C^{26}H^7Ca^2AzO^8 + 2H^2O^2,$$

est en petites lamelles, assez solubles dans l'eau froide.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{26}H^7Cu^2AzO^8 + 4H^2O^2,$$

est en cristaux violets.

Le *sel d'argent*,

$$C^{26}H^7Ag^2AzO^8 + Aq,$$

est un précipité blanc, qui noircit à l'ébullition.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^9AzO^8.HCl,$$

se présente sous forme de croûtes cristallines, assez solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^9AzO^8.HCl.PtCl^2 + 3Aq,$$

est en lamelles orangées, brillantes, très solubles dans l'eau froide.

L'*acide α-dibromophénylpyridine-dicarbonique*,

$$C^{26}H^7Br^2AzO^8,$$

se prépare en chauffant au bain-marie, avec du brome, l'acide α. Il se fait une masse vitreuse, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Traitée par l'eau bouillante, cette masse fond, puis se dissout en perdant du brome et en donnant un soluté limpide, qui laisse déposer par le refroidissement de petits cristaux jaunes, dibromés, fusibles à 204-205°.

En neutralisant par l'ammoniaque, on obtient :

Avec les sels de cuivre, un précipité floconneux, vert ;

Avec les sels de plomb, un précipité blanc, pulvérulent;

Avec les sels d'argent, un précipité blanc gélatineux ;

Avec les sels de nickel, un précipité blanc verdâtre ;

Avec le sulfate ferreux, une coloration jaune faible.

Avec le chlorure ferrique, des flocons jaune rougeâtre.

Chauffé à 240-245°, l'acide α se décompose d'après l'équation suivante :

$$2C^{26}H^9AzO^8 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{48}H^{14}Az^2O^4.$$

En épuisant par le chloroforme le résidu de l'opération, on obtient des cristaux insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool, peu solubles dans la benzine, davantage dans le chloroforme et dans l'acide acétique.

Ce dérivé, qui est peu stable, est résinifié par l'acide chlorhydrique et par la potasse ; l'acide nitrique le dissout en rouge, et l'acide sulfurique en vert (S. et C.).

β-*naphtoquinoléine.*

On chauffe au bain d'huile et au réfrigérant ascendant, pendant 5 heures, à une température de 150-160°, un mélange formé de 28 grammes de β-naphtylamine, 13 grammes de nitrobenzine, 50 grammes de glycérine et 40 grammes d'acide sulfurique ; on ajoute 3 volumes d'eau, puis une solution concentrée de potasse caustique, jusqu'à réaction alcaline, et on épuise par l'éther. La solution éthérée, après dessiccation sur la potasse, est soumise à la distillation : à une température supérieure au point d'ébullition du mercure, la base passe sous forme d'un liquide incolore, qui se prend en masse dans le récipient.

La β-naphtoquinoléine est en aiguilles brillantes, fusibles à 90°, fort peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et les acides dilués ; elle est peu volatile avec la vapeur d'eau, elle distille sans décomposition à une température élevée.

Sa solution alcoolique présente les caractères suivants :

Avec le chlorure ferrique, une coloration brune, puis un précipité d'hydrate ferrique ;

Avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, cristallin ;

Avec l'acétate de cuivre, un précipité vert olive d'abord, passant ensuite au vert-émeraude.

Elle ne donne rien avec le sulfate ferreux.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^9Az.HCl + 2H^2O^2,$$

est en longues aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool. Il peut être sublimé, lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^9Az.HCl.PtCl^2 + Aq,$$

est un précipité cristallin, jaune rougeâtre, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *chromate*,

$$C^{26}H^9Az.Cr^2HO^7,$$

est un précipité jaune, cristallin, peu soluble à froid.

Le *picrate* est un précipité cristallin, jaune clair, fusible à 251-252°, fort peu soluble dans l'alcool et dans la benzine.

L'*iodométhylate*,

$$C^{26}H^9Az.C^2H^3I + 2H^2O^2,$$

est sous forme d'aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 200-205°, mais en se décomposant.

L'*acide β-phénylpyridine-dicarbonique*,

$$C^{26}H^9AzO^8 + H^2O^2,$$

se prépare exactement comme son isomère α.

Il est en prismes courts, fusibles à 207°, peu solubles dans l'eau froide, l'éther et la benzine, très solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante ; l'acide nitrique fumant le dissout sans l'altérer.

Le soluté aqueux donne avec les réactifs suivants :

Une coloration orangée avec le sulfate ferreux ;

Un précipité blanc, jaunâtre, floconneux, avec le chlorure ferrique ; ce précipité est soluble dans un excès de réactif et dans la soude ;

Un précipité violacé avec l'acétate de cuivre, soluble dans un excès de réactif et dans un excès d'acide ; il se dissout à chaud et se dépose par le refroidissement en cristaux vert clair ;

Un précipité cristallin, blanc, fort peu soluble, avec le nitrate d'argent ;

Des précipités blancs, cristallins, avec les chlorures de baryum et de calcium ;

Une coloration bleu clair, puis un précipité bleu verdâtre, soluble à chaud, avec le sulfate de nickel ;

Une coloration jaune clair, passant au rose, avec le nitrate de cobalt ;

Des précipités blancs, devenant cristallins à chaud, avec le sous-acétate de plomb et le chlorure mercurique ;

Un précipité cristallin, jaune clair, avec l'eau de brome.

Le même corps se produit encore par l'action du brome sur l'acide chauffé

au bain-marie. Il est peu stable, car il se détruit dans l'eau bouillante, en régénérant l'acide.

Le *sel neutre de potassium*,

$$C^{26}H^7K^2AzO^8 + 3H^2O^2,$$

est une poudre cristalline, blanche, à peine soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau.

Le *sel acide*, qui cristallise avec deux molécules d'eau, forme des lamelles microscopiques.

Le *sel neutre de calcium*,

$$C^{26}H^7Ca^2AzO^8 + 3H^2O^2,$$

se présente sous forme de prismes brillants, peu solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de baryum*,

$$C^{26}H^7Ba^2AzO^8 + 2H^2O^2,$$

est en lamelles microscopiques, assez solubles à chaud.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{26}H^7Cu^2AzO^8 + 4H^2O^2,$$

est en petits cristaux vert clair, insolubles dans l'eau, se dissolvant en bleu dans l'acétate de cuivre.

On obtient un *sel violet*, ayant pour formule

$$C^{26}H^7Cu^2AzO^8 + 2C^{26}H^8CuAzO^8,$$

lorsqu'on dissout à chaud de l'oxyde de cuivre dans l'acide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^9AzO^8.HCl,$$

est en petits cristaux prismatiques, peu solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool, se dissolvant dans l'eau, avec perte d'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$2(C^{26}H^9AzO^8.HCl.PtCl^2) + 5Aq,$$

est une poudre cristalline jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La formation de l'acide β-phénylpyridine-dicarbonique étant comparable à

celle de l'acide diphénique au moyen de phénanthrène, Skraup a proposé les schémas suivants :

β-naphtylamine.

β-naphtoquinoléine.

Acide β-dicarbonique.

L'*acide β-phénylpyridine-monocarbonique*,

$$C^{24}H^9AzO^4,$$

se prépare en chauffant au bain d'huile, à 180-185°, l'acide dicarbonique : il se dégage de l'acide carbonique et l'acide monocarboné distille sous forme d'un liquide huileux, jaune, qui ne tarde pas à se concréter.

Il cristallise en aiguilles blanches ou en prismes, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool, fondant à 185° et distillant sans décomposition.

Il donne : avec le chlorure ferrique, une coloration brune ; avec l'acétate de cuivre, un précipité cristallin violacé ; avec l'eau du brome, des flocons jaunes, décomposables dans l'eau chaude.

Le *sel de calcium*,

$$C^{2} H^8CaAzO^4 + H^2O^2,$$

est en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau chaude.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{24}H^8CuAzO^4,$$

est insoluble dans l'eau.

L'oxydation par le mélange chromique transformant l'acide β-phénylpyridine monocarbonique en acide nicotianique, Skraup a proposé le schéma suivant :

CO²H

Az

Acide β-naphtoquinoléine-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{9}Az.S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{13}H^{8}Az.SO^{3}H$.

On chauffe au réfrigérant ascendant l'acide β-naphtylamine sulfonique avec de la glycérine, de la nitrobenzine et de l'acide sulfurique concentré. La réaction est violente. On chasse la nitrobenzine en excès dans un courant de vapeur d'eau, on reprend le résidu par l'eau et on rend le liquide alcalin par la baryte caustique. On filtre et on isole l'acide organique par l'acide sulfurique ; finalement, on décolore au moyen du noir lavé.

L'acide β-naphtoquinoléine-sulfonique est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante (Gentil).

II. Bases $C^{28}H^{11}Az$.

1°

ANTHRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{11}Az = C^{28}H^{8}(AzH^{3})$.
Atom. . . $C^{14}H^{11}Az = C^{6}H^{4} \left< \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right> C^{6}H^{3}.AzH^{2}$.

Syn. : *Anthracylamine*, — *Amido-anthracène*.

On sait que l'anthramine ne paraît pas susceptible de fournir de dérivés nitrés.

Le nitro-anthraquinon ne peut être pris pour point de départ pour obtenir l'amido-anthraquinon, car les agents réducteurs le transforment en un corps non azoté, le dihydro-anthranol.

Römer a obtenu directement l'amido-anthracène ou anthramine en partant de l'amido-anthraquinon, dernier corps qui se forme lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur l'acide anthraquinon-sulfonique.

Lorsqu'on chauffe l'amido-anthraquinon avec du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique d'une densité de 1,7, on perçoit l'odeur du dihydrure d'anthracène et on obtient une masse cristalline d'un rouge foncé ; en faisant bouillir cette dernière avec de l'acide chlorhydrique, il se dépose, par le refroidissement, des lamelles incolores, brillantes, constituant un chlorhydrate, que l'eau décompose peu à peu. L'ammoniaque précipite immédiatement la base sous forme de beaux cristaux, que l'alcool chaud dissout avec une belle fluorescence verte. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de belles lamelles jaunâtres, très brillantes, qui prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^{9}AzO^{4} + 3H^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{11}Az.$$

Les eaux de lavage renferment un autre corps basique, que l'acide iodhydrique et le phosphore transforment en amido-anthracène, de telle sorte que le rendement est presque théorique, lorsqu'on prolonge suffisamment l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore sur l'amido-anthraquinon (R.).

Liebermann et Bollert sont arrivés au même résultat en chauffant à l'ébullition pendant huit heures, dans un appareil à reflux, l'anthrol avec trois fois son poids d'acétamide ; on lave d'abord à l'eau, puis à la soude, le produit de la réaction ; on le distille ensuite avec un peu d'eau et le double de son poids de potasse : l'anthramine est entraînée par la vapeur d'eau et se dépose en lamelles d'un jaune serin.

La transformation de l'anthrol en anthramine, qui n'a pas lieu avec de l'ammoniaque alcoolique, s'opère au contraire aisément vers 250°, avec 60 parties d'ammoniaque aqueuse à 10 %; la substitution a lieu vers 200° avec de l'ammoniaque à 25 %; elle est même plus facile qu'avec le naphtol (L. et B.) :

$$C^{28}H^{10}O^{2} + AzH^{3} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}(AzH^{3}).$$

L'anthramine cristallise en lamelles jaunâtres, brillantes, fusibles à 236-237° (L. et B.), à 238° (R.). Elle est peu soluble dans la plupart des dissolvants, insoluble dans les alcalis ; sa solution alcoolique, qui est brune, possède une belle fluorescence verte. L'acide nitrique la colore en rouge, l'acide arsénique en bleu. Ses propriétés basiques sont peu prononcées.

Le *chlorhydrate* se prépare en dissolvant la base à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré ; la dissolution se fait très lentement. Par le refroidissement de la solution étendue d'un peu d'eau, le sel se dépose en lamelles incolores, décomposables par l'eau froide.

On l'obtient plus facilement en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution alcoolique de l'amine : la fluorescence disparaît et le sel se dépose bientôt en petits cristaux confus, inaltérables à l'air (L. et B.).

Le *sulfate*, moins soluble que le chlorhydrate, se précipite en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution de ce dernier sel (R.).

Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique d'anthramine avec l'amalgame de sodium, on obtient l'hydrure d'anthramine (Voy. ce mot, p. 1124).

L'*acétylanthramine*,

$$C^4H^2O^2(C^{28}H^{11}Az),$$

en atomes

$$C^{14}H^9.AzH(C^2H^3O),$$

se prépare en faisant dissoudre à l'ébullition l'anthramine dans l'anhydride acétique. Elle se dépose par le refroidissement en lamelles argentées, fusibles à 240°, solubles dans l'alcool avec une belle fluorescence bleue.

En oxydant la solution acétique du composé précédent par l'acide chromique, l'eau précipite un corps qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fusibles à 263°. Ce composé est l'*acétylamido-anthraquinon*,

$$C^4H^2O^2(C^{28}H^9AzO^4),$$

que la potasse bouillante transforme en amido-anthraquinon, corps qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles orangées, fusibles à 302°, identique par conséquent avec le composé de Perger.

La *formanthramine*,

$$C^2O^2(C^{28}H^{11}Az),$$

en atomes

$$C^{14}H^9AzH(CHO).$$

se prépare en chauffant l'anthramine avec de l'acide formique concentré.

Ce corps, qui est peu soluble dans l'alcool bouillant, fond à 242° et n'est que difficilement attaqué par la potasse bouillante. Il ne se transforme pas en isonitryle, lorsqu'on le chauffe à 250°.

Dianthramine.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{19}Az = (2C^{28}H^8)AzH^3$.
Atom. . . $C^{28}H^{19}Az = (C^{14}H^9)^2.AzH$.

L'anthramine se dissout à l'ébullition dans l'acide acétique glacial ; par le refroidissement, la solution abandonne de petites lamelles brillantes, peu so-

lubles dans tous les dissolvants, constituant la dianthramine. Elle fond à 320°.

L'acide sulfurique concentré la dissout avec une belle fluorescence bleu-vert. Chauffée avec le nitrite d'amyle, elle engendre un dérivé nitrosé, peu soluble dans tous les dissolvants (Bollert).

On sait que la dinaphtylamine se forme dans des circonstances analogues.

Iodure de triméthylanthrammonium.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{9}(C^{2}H^{3})^{3}AzI = (C^{2}H^{2})^{3}.C^{28}H^{8}.AzH^{4}I$.
Atom. . . $C^{14}H^{9}(CH^{3})AzI$.

Il prend naissance en faisant réagir à 100° l'iodure de méthyle sur l'anthramine.

Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles aplaties, jaunâtres, fusibles à 215°, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, inattaquables par la potasse; mais sa solution est attaquée par l'oxyde d'argent; elle devient alors très caustique et renferme l'*hydrate de triméthylanthrammonium*,

$$(C^{2}H^{2})^{3}C^{28}H^{8}.AzH^{4}O.HO.$$

Le *chlorure*, très soluble, ne cristallise que dans une solution concentrée.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{2}H^{2})^{3}C^{28}H^{8}.AzH^{4}Cl.PtCl^{2},$$

est un précipité jaune, cristallin (B.).

Diméthylanthramine.

Formules { Équiv. . . $(C^{2}H^{2})^{2}C^{28}H^{8}.AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{9}Az(CH^{3})^{2}$.

Elle se dépose en croûtes jaunes, insolubles, lorsqu'on évapore la base ammoniée au bain-marie. Le dédoublement est complet en chauffant le résidu sec à 120° :

$$(C^{2}H^{2})^{3}C^{28}H^{8}.AzH^{4}O.HO = C^{2}H^{2}(H^{2}O^{2}) + (C^{2}H^{2})^{2}C^{28}H^{8}.AzH^{3}.$$

Elle cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles dorées, fusibles à 155°.

Le *chlorhydrate* cristallise, de sa solution bouillante, en lamelles incolores, décomposables par l'eau pure (B.).

Nitrosanthramine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{10}(AzO^2)Az.C^{28}H^{11}Az.$
Atom. . . $C^{14}H^9.AzH \searrow$ AzOH. $C^{14}H^9.AzH \nearrow$ }

En ajoutant de l'azotite d'amyle à une solution alcoolique bouillante d'anthramine, il se fait un précipité cristallin, rouge, peu soluble dans l'alcool. Ce corps prend encore naissance par l'action de l'acide azoteux sur une dissolution alcoolique froide de la base.

La nitrosanthramine fond sans décomposition à 250° ; elle se dissout dans l'alcool amylique et dans le sulfure de carbone avec une coloration rouge; sa solution sulfurique est bleue.

Elle n'est pas attaquée par la potasse et par les acides étendus (B.).

Méthényldianthraminamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{58}H^{20}Cl^2Az.$
Atom. . . $C^{29}H^{20}Cl^2Az = CH \langle^{Cl^2.C^{14}H^9}_{AzH.C^{14}H^9.}$ }

En attaquant à froid par le chloroforme une solution d'anthramine dans la potasse alcoolique, on remarque l'odeur des isonitryles, odeur qui disparaît quand on fait cristalliser le produit dans l'alcool. On obtient alors le même corps que celui qui prend naissance par l'action du chloroforme à chaud. Ce composé se dépose dans l'alcool bouillant en cristaux d'un jaune brun (B.).

2°

AMIDOPHÉNANTHRÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{11}Az.$
Atom. . . $C^{14}H^{11}Az.$ }

Graebe a décrit un mononitrophénanthrène, cristallisant en aiguilles fusibles à 75° environ. D'après Schmidt, en employant de l'acide nitrique d'une densité de 1,35 seulement, et en broyant au préalable le phénanthrène avec 3 ou 4 fois son poids de sable lavé, il se forme 3 isomères, α, β, γ, donnant par conséquent naissance à trois dérivés amidés.

1° *α-amidophénanthrène.*

On l'obtient en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique, ou par le sulfure d'ammonium, l'α-mononitrophénanthrène de Graebe, fusible à 73-75° (S.).

Par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique à la solution alcoolique de la base, on précipite le *chlorure d'α-amidophénanthrène*, sous forme d'une poudre blanche confusément cristalline, peu soluble dans l'eau, s'altérant à l'air, en brunissant et en perdant de l'acide chlorhydrique.

Le *sulfate* est analogue, mais plus stable.

La base libre, insoluble dans l'eau, se dépose, d'une solution alcoolique faible, en petites lamelles jaunes.

2° β-*amidophénanthrène*.

Le β-mononitrophénanthrène, fusible à 121-127°, est plus difficilement réduit que son isomère α.

Le *chlorure de β-amidophénanthrène* est sous forme d'une masse cristalline, blanche, assez stable, peu soluble dans l'eau.

3° γ-*amidophénanthrène*.

Le γ-nitrophénanthrène, fusible à 170-171°, est aisément réduit par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, ou même par le sulfure d'ammonium alcoolique.

Le *chlorure de γ-amidophénanthrène*, plus stable que ses deux isomères, est en petites lamelles jaunâtres (B.).

En nitrant le phénanthraquinon, Anschütz et Schultz ont obtenu un mononitrophénanthraquinon, fusible à 257° seulement. Il semble donc qu'il existe un quatrième isomère nitré, et, par suite, un quatrième amidophénanthrène.

3°

BENZOÏNIMIDE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots\ C^{28}H^{11}Az = (C^{14}H^{4})^{2}AzH^{3}.\\ \text{Atom.}\ \ldots\ C^{14}H^{11}Az = Az\begin{cases}(C^{14}H^{5})^{2}\\ H.\end{cases}\end{cases}$$

Suivant Erdman, on rencontre ce corps dans les eaux mères de la préparation du benzoïnam, en chauffant en tubes scellés une solution alcoolique d'ammoniaque avec de la benzoïne :

$$\underbrace{C^{28}H^{12}O^{4}}_{\text{Benzoïne.}} + AzH^{3} = 2\,H^{2}O^{2} + \underbrace{C^{28}H^{11}Az}_{\text{Benzoïnimide.}}$$

Poudre jaune-citron, formée de cristaux microscopiques, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, que l'acide sulfurique dissout avec une coloration rouge, l'eau précipitant de cette solution des flocons blancs.

BASES $C^{2n}H^{2n-19}Az$.

I. Phénylquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^{15}H^{11}Az = C^6H^5.C^3H^5.C^5H^3Az$.

(Voyez p. 909.)

II. Bases $C^{32}H^{13}Az$.

1°

PHÉNYLNAPHTYLAMINE.

(Voyez p. 1097.)

2°

TOLYLNAPHTYLAMINE. — BENZYLNAPHTYLAMINE.

(Voyez p. 1098 et 1099.)

3°

XYLYLNAPHTYLAMINE.

(Voyez p. 1099.)

BASES $C^{2n}H^{2n-21}Az$.

I. Bases $C^{32}H^{11}Az$.

1°

AMIDOPYRÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{11}Az = (C^{32}H^8)AzH^3$.
Atom. . . $C^{16}H^{11}Az = C^{16}H^9.AzH^2$.

Traité à l'ébullition par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, le mononitropyrène, fusible à 149-150°, est réduit et transformé en chlorhydrate d'amidopyrène,

$$C^{32}H^{11}Az.HCl,$$

corps incolore, dont le soluté alcoolique possède une fluorescence bleue.

La base libre est sous forme de feuillets quadratiques, de couleur bronzée, fusibles à 116°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme. La solution alcoolique est douée d'une fluorescence bleue (Hintz).

2°

PHÉNYLNAPHTYLCARBAZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{11}Az.$
Atom. . . $C^{16}H^{11}Az = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^{10}H^6 \end{matrix} \rangle AzH.$ }

Syn. : *Imidophénylnaphtyle.*

Cette base, qui a été rencontrée par Brunck et Vischer dans les résidus de la distillation de l'anthracène brut, a été étudiée par Græbe et Knecht.

Elle est formée de lamelles jaunâtres, obtenues directement par la sublimation de ces résidus. Pour la purifier, on l'épuise par l'acide acétique cristallisable bouillant ou par la benzine, on la fait cristalliser dans l'aniline chaude, puis on la sublime de nouveau. La portion soluble dans la benzine est formée principalement d'anthracène et de carbures bouillant de 400 à 450°. Le phénylnaphtylcarbazol n'entre en ébullition qu'à une température encore plus élevée. Sa couleur jaune ne lui est pas propre, car il est incolore lorsqu'il a été fondu avec la potasse ou qu'on le retire de son dérivé acétylé.

Il est alors en lamelles blanches, fusibles à 330°; sa densité de vapeur a été trouvée de 7,42, chiffre qui s'accorde avec la formule $C^{32}H^{11}Az$. Il est à peine soluble dans l'alcool, un peu mieux à l'ébullition dans la benzine et l'acide acétique, assez soluble dans l'aniline bouillante; ses solutions possèdent une forte fluorescence bleue. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur jaune, que des traces d'acide nitrique ou de vapeurs nitreuses font virer au vert.

Il ne forme pas de sels avec les acides et la potasse fondante ne l'altère pas.

L'acide sulfurique concentré le transforme en acide sulfoconjugué; l'acide nitrique, en dérivés nitrés; le mélange chromique le convertit en un nouveau quinon; le chlore, en dérivés chlorés.

L'*acétylphénylnaphtylcarbazol*,

$$C^4H^2O^2(C^{32}H^{11}Az),$$

se prépare en chauffant le carbazol avec l'anhydride acétique. Il se dépose

d'une solution alcoolique en prismes blancs, fusibles à 121°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial; ses solutions possèdent une fluorescence bleue.

Le *nitrosophénylnaphtylcarbazol*,

$$C^{32}H^{10}(AzO^2)Az,$$

s'obtient en traitant le phénylnaphtylcarbazol, à une douce chaleur et en présence de l'éther, par l'acide acétique glacial et le nitrite de potassium.

Il cristallise en aiguilles roses, fusibles à 240°, solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine. Sa solution alcoolique, additionnée de potasse, devient d'un rouge violacé, coloration qui devient plus intense à chaud; l'acide sulfurique le dissout avec une couleur rouge.

Le *phénylnaphtylcarbazol-quinon*,

$$C^{32}H^9AzO^4,$$

prend naissance lorsqu'on oxyde le phénylnaphtylcarbazol, en suspension dans l'acide sulfurique étendu, par le dichromate de potassium; on fait bouillir finalement le mélange pendant une heure environ. Le quinon est accompagné d'un autre dérivé quinonique, non azoté.

Pour opérer la séparation, on traite le produit par une dissolution de carbonate de sodium, qui dissout le corps non azoté; on soumet le résidu à la sublimation, et on fait cristalliser dans l'acide acétique glacial.

Il est en aiguilles orangées, fusibles à 307°, solubles dans l'éther acétique et dans la benzine. Les alcalis, ainsi que l'acide sulfurique, le dissolvent avec une coloration rouge; le permanganate le transforme en acide phtalique. Chauffé avec la poudre de zinc, il reproduit son générateur.

Le composé non azoté, $C^{32}H^8O^6$, a reçu le nom de *quinon d'oxyde de phénylène-naphtylène*. On le précipite de la solution alcaline au moyen d'un courant d'acide carbonique, et on le fait cristalliser dans la benzine. Il est en aiguilles orangées, solubles dans l'acide acétique glacial; les alcalis et les carbonates alcalins le dissolvent, en prenant une coloration rouge. Chauffé avec la poudre de zinc, il fournit des lamelles jaunes, fusibles vers 300°, représentant un *oxyde de phénylène-naphtylène*, $C^{32}H^{10}O^2$, en atomes

$$C^{16}H^{10}O = O\left\langle\begin{array}{l} C^6H^4 \\ | \\ C^{10}H^6. \end{array}\right.$$

Phénylnaphtylcarbazoline.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{32}H^{15}Az. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{16}H^{15}Az. \end{array}\right.$$

Lorsqu'on chauffe pendant 5 à 6 heures, à 200-220°, le phénylnaphtylcarbazol avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, on obtient une masse résineuse, qui cède à l'eau chaude la nouvelle base; on la précipite par l'ammoniaque et on dissout le dépôt dans l'alcool. A l'évaporation, on obtient un liquide sirupeux, au sein duquel se déposent des cristaux aiguillés, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La phénylnaphtylcarbazoline est donc à la fois soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; par oxydation, elle se convertit en acide phtalique. Ses sels sont peu stables.

Le *chlorhydrate* se décompose lorsqu'on chauffe sa solution. En ajou[illegible] à celle-ci du chlorure platinique, on obtient *un chloroplatinate* également peu stable.

L'*iodhydrate*,

$$C^{32}H^{15}Az.HI,$$

se dépose par le refroidissement d'une solution de la base, dans l'acide iodhydrique bouillant, en longues aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le chlorure ferrique colore la solution de la base en jaune, et finit par y produire un précipité (Græbe et Knecht).

II. Triphénylamine.

(Voyez p. 445.)

III. Amidotriphénylméthane.

IV. Tribenzylamine.

(Voyez p. 642.)

V. Bases $C^{48}H^{27}Az$.

1°

TRITOLYLMÉTHYLAMINE.

(Voyez p. 669.)

2°

TRIPHÉNYLÉTHYLAMINE.

(Voyez p. 671.)

VI. Tricumylamine.

(Voyez p. 686.)

VII. Cholestérylnaphtylamine.

(Voyez p. 1097.)

BASES $C^{2n}H^{2n-25}Az$.

1°

ANTHRAQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . $C^{34}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^{17}H^{11}Az = C^6H^4 \langle {CH \atop CH} \rangle C^6H^2 \langle {CH : CH \atop Az : CH} \rangle$.

En cherchant à découvrir l'hydrocarbure, ou au moins le composé oxygéné qui correspond au *bleu d'alizarine*,

$$C^{34}H^9AzO^4,$$

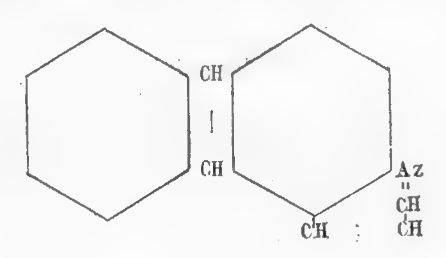
Græbe a observé la formation d'une base nouvelle, l'anthraquinoléine.

Pour l'obtenir, on chauffe fortement le bleu d'alizarine dans une cornue de verre avec 10 fois son poids de poudre de zinc; le rendement est faible, mais le produit est presque pur. Pour le purifier, on le dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu, on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque et on fait cristalliser dans l'alcool.

Græbe a obtenu synthétiquement la même base en chauffant un mélange d'anthramine, de nitrobenzine, de glycérine et d'acide sulfurique, selon la méthode de Skraup :

$$C^{28}H^{11}Az + C^6H^8O^6 + O^2 = 4H^2O^2 + C^{34}H^{11}Az.$$

D'après cette synthèse et d'après l'ensemble de ses recherches, Græbe a adopté le schéma atomique suivant :



L'anthraquinoléine cristallise en lamelles ou en tables brunâtres, qui se subliment en lamelles parfaitement incolores. Elle fond à 170° et bout à 446° ; sa densité de vapeur, prise à 530°, a été trouvée égale à 8,18 (théorie : 7,93). Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine ; ses solutés présentent une fluorescence bleue.

L'anhydride acétique n'agit pas sur elle à 200°. Oxydée par l'acide chromique, en présence de l'acide acétique, elle se convertit en anthraquinon.

C'est une base forte, qui fournit des sels jaunes, dont les solutions alcooliques étendues possèdent une fluorescence verte, intense.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{34}H^{11}Az.HCl,$$

cristallise dans l'eau en petits prismes; on l'obtient en aiguilles lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution alcoolique de l'amine.

Il est peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'alcool, assez soluble dans l'eau chaude.

L'*iodhydrate* ressemble au chlorhydrate; il est encore moins soluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{34}H^{11}Az.HCl.PtCl^2,$$

est en aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau.

Le *sulfate*,

$$C^{34}H^{11}Az.S^2H^2O^8,$$

se forme lorsqu'on précipite une solution alcoolique de la base par l'acide sulfurique étendu.

Aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le *picrate*,

$$C^{34}H^{11}Az.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques de la base et d'acide picrique.

Fines aiguilles insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool.

L'*iodéthylate*,

$$C^{34}H^{13}Az.C^4H^5I,$$

se prépare en chauffant la base à 100° avec de l'iodure d'éthyle.

Aiguilles jaune d'or, solubles dans l'eau et dans l'alcool; les solutés sont jaunes, avec une fluorescence verte.

Traité par l'oxyde d'argent, ce sel fournit une base cristalline jaune, soluble dans l'eau.

Anthraquinoléine-quinon.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^9AzO^4$.
Atom. . . $C^{17}H^9AzO^2 = C^6H^4(CO)^2.C^6H^2 \langle \begin{matrix} CH : CH \\ | \\ Az : CH. \end{matrix}$

L'oxydation a lieu lorsqu'on fait bouillir 1 partie d'anthraquinoléine avec 2 ou 3 parties d'acide chromique, en présence de l'acide acétique; on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans la benzine.

Cristaux qui se subliment en aiguilles jaunes ou en prismes, fusibles à 185°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, moins facilement dans la benzine, insolubles dans les alcalis. Avec la poudre de zinc, on reproduit l'anthraquinoléine. C'est une base faible, qui donne des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{34}H^9AzO^4.HCl^2,$$

peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles jaunes.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{34}H^9AzO^4.HCl.PtCl,$$

est sous forme d'un précipité cristallin, jaune pâle.

Le *picrate*,

$$C^{34}H^9AzO^4.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool et dans la benzine.

2°

DIPHÉNYLMÉTHYLÈNE-ANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{19}H^{15}Az = C(C^6H^5)_2 : Az.C^6H^5$

On mélange une molécule de chlorure de benzophénone, $C^{26}H^{10}Cl^2$, avec 4 molécules d'aniline sèche, en refroidissant par l'eau. Le mélange brunit, se prend en une masse cristalline, qu'on agite avec de l'éther et de l'eau, ce dernier véhicule s'emparant seulement du chlorhydrate d'aniline.

La solution éthérée abandonne à l'évaporation de petites lames jaunes, quadrangulaires, qui cristallisent dans l'alcool bouillant en belles lames quadratiques, jaune citron, facilement solubles dans la benzine, l'aniline, le sulfure de carbone.

La solution éthérée, saturée à l'ébullition, laisse déposer, par un refroidissement lent, de grands cristaux presque cubiques, appartenant au système orthorhombique.

La base fond à 109° et distille au delà du point d'ébullition du mercure. Les acides la dédoublent en séparant du benzophénone et en dissolvant de l'aniline; le chlorure de platine opère le même dédoublement, tandis que l'eau est sans action, même à 200° (Pauly).

Ce dérivé du benzophénone, qui n'est autre chose que le dérivé phénylique du benzoylanilide de Laurent et Gerhardt, prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{26}H^{10}Cl^2 + 3C^{12}H^7Az = 2(C^{12}H^7Az.HCl) + C^{38}H^{15}Az.$$

3°

DIPHÉNYLMÉTHYLÈNE-TOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{17}Az$.
Atom. . . $C^{20}H^{17}Az = (C^6H^5)^2.C : Az(C^6H^4.CH^3)$.

On l'obtient par l'action de la toluidine solide sur le chlorure de benzophénone. On l'isole en soumettant à la distillation la solution éthérée du produit de la réaction.

Huile épaisse, jaune, assez réfringente, incristallisable, distillant au delà de 360° (Pauly).

BASES $C^{2n}H^{2n-23}Az$.

1°

PHÉNYLACRIDINE.

(Voyez p. 1133.)

2°

DINAPHTYLAMINE.

(Voyez p. 1100.)

BASES $C^{2n}H^{2n-29}Az$.

1°

DIPHÉNYLMÉTHYLÈNE-NAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{17}Az$.
Atom. . . $C^{23}H^{17}Az. = (C^6H^5)^2.C.Az(C^{10}H^7)$.

On la prépare au moyen du chlorure de benzophénone et de la naphtylamine-α. Elle cristallise de sa solution éthérée en belles lames rhombiques, d'un jaune d'or. Les acides la dédoublent en naphtylamine et en benzophénone (Pauly).

2°

ACÉTOPHÉNINE.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{19}Az$.
Atom. . . $C^{24}H^{19}Az$.

Syn. : *Acétophénonine.*

Base qui résulte, suivant Engler et Heine, de l'action de l'ammoniaque sur l'acétophénone, en présence de l'anhydride phosphorique.

(Voyez : Bourgoin, *Aldéhydes*, t. III, p. 342.)

3°

DIBENZYLHYDRYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{52}H^{23}Az$.
Atom. . . $C^{26}H^{23}Az$.

(Voyez : *Benzhydrylamine*, p. 1114.)

BASES DIAZOTÉES

GÉNÉRALITÉS

Les bases à deux équivalents d'azote appartiennent, les unes à la série grasse, les autres à la série aromatique.

Les premières ont déjà été décrites ; on ne fera que les rappeler ici, afin de donner un tableau complet des bases diazotées.

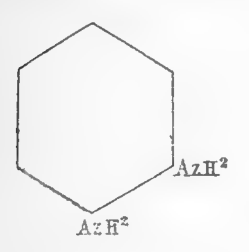
Les secondes, plus pauvres en hydrogène, dérivent de deux molécules d'ammoniaque. Elles peuvent être *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires*, suivant qu'elles dérivent de 1, 2, 3 molécules d'alcool diatomique. Avec 4 molécules, on obtient les bases de la quatrième espèce, ou *oxydes de diammoniums composés*, dérivant de deux molécules d'*hydrate d'oxyde d'ammonium*.

Il faut remarquer que le nombre *n* d'équivalents d'azote qui entrent dans la constitution d'une amine, n'indique pas nécessairement que cette dernière dérive de *n* molécules d'ammoniaque, car l'azote peut s'y trouver à l'état de cyanogène, de dérivés nitrés ou nitrosés, etc., comme dans les nitrosamines, les hydrazines, les composés diazoïques, etc. Le caractère de dérivé de *n* molécules d'ammoniaque est lié, en général, à la propriété que possède l'amine de s'unir à *n* molécules d'un hydracide pour arriver au terme de saturation. Ainsi les *diamines* s'unissent à deux molécules d'acide chlorhydrique; la triamidobenzine peut s'unir à trois molécules d'acide iodhydrique, etc. Toutefois Hofmann a fait voir que certaines polyamines peuvent fournir plusieurs chlorhydrates. C'est ainsi que la *diéthylène-triamine* peut s'unir à 1, 2, 3 molécules d'acide chlorhydrique pour donner des sels qui peuvent à leur tour donner naissance à plusieurs chloroplatinates. Néanmoins, en thèse générale, les amines dérivent d'autant de molécules d'ammoniaque qu'il existe de molécules d'hydracide dans leurs sels, saturés au maximum.

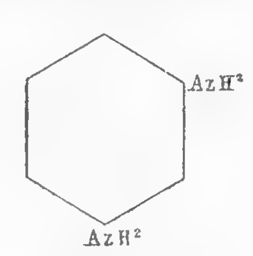
Ajoutons qu'en général les amines à plusieurs équivalents d'azote, contenant un radical polyatomique non alcoolique, ne s'unissent le plus souvent qu'à une seule molécule d'un acide monobasique et qu'elles se comportent par conséquent comme si elles dérivaient d'une seule molécule d'ammoniaque. Tel est le cas de la guanidine, des carbotriamines, des dérivés aldéhydiques de Schiff, etc.

On retrouve dans des diamines les isoméries de position *ortho*, *méta*, *para*.

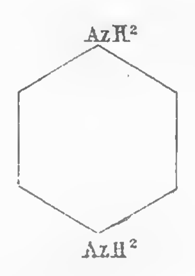
Par exemple, il existe trois phénylène-diamines isomériques, qu'on représente dans la théorie atomique par les schémas suivants :



o-phénylène-diamine



m-phénylène-diamine.



p-phénylène-diamine.

BASES $C^{2n}H^{2n+4}Az^2$.

1°

HYDRAZINES.

(Voyez p. 100.)

2°

ÉTHYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^4H^8Az^2$.
Atom. . . $C^2H^8Az^2$

(Voyez p. 177.)

3°

PROPYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^6H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^3H^{10}Az^2$.

(Voyez p. 182.)

4°

BUTYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^4H^{12}Az^2$.

(Voyez p. 183.)

BASES $C^{2n}H^{2n+2}Az^2$.

1°

AMIDINES.

(Voyez p. 118.)

2°

DIMÉTHYLÈNE-DIMÉTHYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^4H^{10}Az^2$.

(Voyez p. 177.)

3°

DIÉTHYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Equiv. . . $C^8H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^4H^{10}Az^2$.

(Voyez p. 182.)

4°

PIPÉRYLHYDRAZINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^5H^{12}Az^2$.

(Voyez p. 709.)

BASES $C^{2n}H^{2n}Az^2$.

1°

AMIDO-ISOVALÉRONITRYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^5H^{10}Az^2$.

(Voyez : Chastaing, *Amides.*)

2°

HYDRACÉTAMIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^6H^{12}Az^2$.

(Voyez : *Amides.*)

3°

TRIÉTYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^6H^{12}Az^2$.

(Voyez p. 182.)

4°

NITRYLE-AMIDOCAPRYLIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^8H^{16}Az^2$.

(Voyez : *Amides.*)

5°

ACÉTONINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^9H^{18}Az^2$.

(Voyez : *Aldéhydes*, p. 292.)

6°

BASE DE LADENBURG.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{26}Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{26}Az^2 = (C^5H^{10})^2Az^2(C^3H^6)$ (?).

Syn. : *Propylène-dipipéridine.*

Lorsqu'on distille avec une solution concentrée de potasse caustique l'iodure de pipéro-propylalkine, $C^{16}H^{17}AzI^2$, le liquide distillé contient un corps huileux,

qu'on extrait au moyen de l'éther. En enlevant ce qui passe au-dessous de 200°, il reste une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, dont la dissolution chlorhydrique précipite par les chlorures d'or et de platine. Ces sels, peu solubles, purifiés par cristallisation, répondent aux formules suivantes :

$$C^{26}H^{26}Az^2.2Au^2Cl^4H \quad \text{et} \quad C^{26}H^{26}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

La base libre est difficile à isoler à l'état de pureté. A la distillation fractionnée, il passe, vers 300-315°, un produit qui ne répond qu'imparfaitement à la formule $C^{26}H^{26}Az^2$, formule déduite de l'analyse des combinaisons métalliques. Néanmoins Ladenburg admet que cette base diacide est la base *propylène-dipipéridine*, corps analogue à l'éthylène-dipipéryldiamine de Brühl. Elle se formerait d'après l'équation suivante :

$$2\left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}\\C^6H^6\end{matrix}\right\}AzHI + 2\,KHO^2 = \left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}\\C^6H^6\\C^{10}H^{10}\end{matrix}\right\}Az^2 + C^6H^6 + 2\,H^2O^2 + 2\,KI.$$

BASES $C^{2n}H^{2n-2}Az^2$.

1°

GLYOXALINE.

Formules { Équiv. . . . . $C^6H^4Az^2$.
Atom. . . . . $C^3H^4Az^2$.

(Voyez : *Aldéhydes*, t. III, p. 217.)

2°

MÉTHYLGLYOXALINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^6Az^2 = C^2H^2(C^6H^4Az^2)$.
Atom. . . $C^4H^6Az^2$.

(Voyez : *Aldéhydes*, p. 219.)

3°

ÉTHYLGLYOXALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^8Az^2 = C^4H^4(C^6H^4Az^2)$.
Atom. . . $C^5H^8Az^2$.

(Voyez : *Aldéhydes*, p. 219.)

4°

AMYLGLYOXALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{14}Az^2 = C^{10}H^{10}(C^6H^4Az^2)$.
Atom. . . $C^8H^{14}Az^2$.

(Voyez : *Aldéhydes*, p. 219.)

5°

BASE $C^{18}H^{16}Az^2$.

Cette base paraît prendre naissance, en même temps que la *cyanoconicine* ($C^{18}H^{14}Az^2$), lorsqu'on traite le chlorure de cyanoconicine, $C^{18}H^{15}ClAz^2$, par le zinc et l'acide chlorhydrique :

$$C^{18}H^{18}ClAz^2 + 2H^2 = HCl.C^{18}H^{16}Az^2.$$

Elle réduit très facilement la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale d'argent (Meyer).

CHAPITRE XVIII

BASES $C^{2n}H^{2n-4}Az^2$

GÉNÉRALITÉS.

Les diamines aromatiques, qui répondent à cette formule, prennent naissance :

1° Par réduction des dérivés dinitrés $C^{2n}H^{2n-8}(AzO^4)^2$;

2° Par réduction, au moyen du fer et de l'acide acétique ou avec le chlorure d'étain, des bases nitrées $C^{2n}H^{2n-8}(AzO^4)(AzH^2)$;

3° En chauffant à une haute température, avec de la baryte, les acides diamidés de la formule $C^{2n}H^{2n-10}(AzH^2)^2O^4$.

Ces diamines sont solides, ordinairement volatiles, plus solubles dans l'eau que l'aniline et ses homologues ; elles se combinent avec deux molécules d'hydracide ou d'un acide monobasique. L'hydrogène non basique peut être remplacé par des haloïdes, et le groupe nitré de chaque groupe amidé par un radical d'alcool ou d'acide. Les produits de substitution des halogènes sont des bases faibles, ordinairement peu solubles dans l'eau. Elles engendrent également des dérivés sulfoconjugués. Elles s'unissent aux alcools, à la manière des amides gras, pour donner naissance à des bases volatiles qui se combinent directement aux iodures alcooliques pour engendrer finalement des bases ammoniées non volatiles. La substitution par les radicaux acides se fait comme pour les bases monoacides, c'est-à-dire en traitant les diamines par les chlorures acides ou par les anhydrides. Toutefois on ne connaît que les dérivés acides des diamines *méta* et *para*.

L'acide azoteux engendre des dérivés diazoïques ; mais, tandis que dans les o-diamines une seule molécule entre en réaction, deux molécules sont nécessaires pour les m-diamines. Les p-diamines fournissent à l'oxydation des dérivés quinoniques.

D'après Lellmann, les sulfocyanates des o-diamines, chauffés à 120-130°, sont transformés en sulfo-urées, qui ne sont pas désulfurées par une solution alcaline et chaude d'acétate de plomb, tandis que les dérivés *méta* et *para* donnent immédiatement du sulfure de plomb dans les mêmes conditions.

En traitant une solution alcoolique de sénévol par deux molécules de sénévol :

1° La combinaison dérivant d'une o-diamine se concrète aussitôt, après avoir été fondue, ou se dédouble avec séparation d'un liquide ; la partie solide renferme alors une diamine sulfo-urée, qui ne noircit pas par l'acétate de plomb.

2° Les m-diamines donnent un dérivé qui ne noircit pas par l'acétate de plomb.

3° Les p-diamines donnent des combinaisons qui fondent, en se décomposant complètement (Lellmann).

Comme réactif des o-diamines aromatiques, Hinsberg propose l'emploi du phénanthrène-quinon, réactif qui peut déceler environ un demi-milligramme d'o-phénylène-diamine, par suite de la formation d'une phénylène-quinoxaline peu soluble. On dissout la base à étudier dans l'alcool, on ajoute une goutte d'un soluté acétique de phénanthrène-quinon, et on fait bouillir pendant quelques instants : en présence d'une o-diamine, il se fait, par le refroidissement, un volumineux précipité de fines aiguilles d'un jaune clair, qui se colorent en rouge foncé au contact d'un peu d'acide chlorhydrique concentré.

Avec la p-bromo-o-phénylène-diamine, on observe le même précipité jaune, mais ce dernier ne se colore pas en rouge par l'acide chlorhydrique concentré.

I

BASES $C^{12}H^8Az^2$.

I. Ortho-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2 = C^{12}H^2(AzH^3)(AzH^3)$.
{ Atom. . . $C^6H^8Az^2 = C^6H^4(AzH^2)^2$.

Syn. : *γ-phénylène-diamine.*

Les trois phénylène-diamines (*Diamidobenzines*) prévues par la théorie sont connues : elles dérivent par réduction des trois nitranilines isomériques, et, comme ces dernières, on les a désignées à l'origine par les lettres α, β, γ.

L'o-phénylène-diamine prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on soumet à la distillation, avec de la baryte, l'acide o-diamidobenzoïque (Griess) :

$$C^{14}H^4(AzH^2)^2O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^4(AzH^2)^2;$$

2° Par réduction de l'o-nitraniline (Zincke, Sintenis) ;

3° En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la p-bromo-o-nitraniline

et en traitant la base bromée ainsi obtenue, $C^{12}H^5Br(AzH^2)^2$, par l'amalgame de sodium (Meyer et Wurster, Hübner) ;

4° En réduisant l'o-dinitrobenzine (Rinne, Zincke) :

$$C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 6H^2 = 4H^2O^2 + C^{12}H^4(AzH^2)^2.$$

Elle cristallise dans l'eau en lamelles ; dans le chloroforme, en tables quadratiques, fusibles à 102-103° (Hübner), bouillant vers 252° (Gr.). Elle est soluble dans l'eau, surtout à chaud, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^8Az^2.2HCl,$$

est en aiguilles rayonnées, très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on ajoute, à une solution moyennement concentrée de la base dans l'acide chlorhydrique, une solution concentrée de perchlorure de fer, il se forme immédiatement un dépôt de belles aiguilles rouge rubis. C'est le chlorhydrate d'une base nouvelle, $C^{24}H^{10}Az^4$, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{12}H^8Az^2 + 3O^2 = 3H^2O^2 + C^{24}H^{10}Az^4.$$

La base libre est en aiguilles microscopiques d'un jaune foncé, à peine solubles dans les dissolvants neutres (Griess).

Le *chloroplatinate de phénylène-diamine*,

$$C^{12}H^8Az.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

cristallise en aiguilles brun-rouge (Hübner).

Le *sulfate acide*,

$$(C^{12}H^8Az^2).S^2H^2O^8 + Aq,$$

est en petites lamelles brillantes, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfate neutre*,

$$2C^{12}H^8Az^2.S^2H^2O^8,$$

se forme lorsqu'on fait recristalliser le sel précédent dans l'alcool.

Les dérivés de l'o-phénylène-diamine ont été étudiés par plusieurs chimistes, notamment par Hübner, Laubenheimer, Witt, Sachse, Rudolph.

CHLOROPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^7ClAz^2$.
Atom. . . $C^6H^7ClAz^2 = C^6H^3Cl(AzH^2)^2$.

$(AzH^2 : AzH^2 : Cl = 1 : 2 : 4)$.

On réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique la p-chloro-o-dinitro-benzine. La réduction s'opère facilement au bain-marie ; on sépare l'étain par l'hydrogène sulfuré, on neutralise par la soude et on enlève la base au moyen de l'éther (Laubenheimer).

Elle cristallise dans l'eau bouillante en lamelles rhomboïdales, fusibles à 72° ; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu volatilisable avec la vapeur d'eau.

Sa solution aqueuse donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, qui se colore rapidement ; avec les sels de mercure et de cuivre, des précipités cristallins, qui sont solubles dans l'eau et qui se colorent en rouge à l'air.

L'amalgame de sodium ne paraît pas susceptible d'enlever le chlore à la chlorophénylène-diamine, pour la transformer en phénylène-diamine.

DICHLOROPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6Cl^2Az^2$.
Atom. . . $C^6H^6Cl^2Az^2 = C^6H^2Cl^2(AzH^2)^2$.

$(AzH^2 : AzH^2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5)$.

Elle a été obtenue par Witt en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la dichloronitraniline correspondante, c'est-à-dire l'o-nitro-(a)m-dichloraniline, fusible à 100°.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 60°,5.

BROMOPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^7BrAz^2$.
Atom. . . $C^6H^7BrAz^2 = C^6H^3Br(AzH^2)^2$.

$(AzH^2 : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 4)$.

Cette p-bromo-o-phénylène-diamine a été obtenue par Hübner en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique, à la température du bain-marie, la bromonitraniline correspondante, l'o-nitro-p-bromaniline. On peut prendre aussi pour point de départ l'o-nitro-m-bromaniline (Wurster).

Elle cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles à 63°, très solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, distillables avec la vapeur d'eau (Remmers).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{7}BrAz^{2}.2HCl,$$

est sous forme d'aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate* cristallise difficilement.

Le *sulfate* est un sel peu soluble dans l'eau froide, cristallisant en petites lamelles incolores, qui se dissolvent aisément dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

ORTHOAMIDOPHÉNYLURÉTHANE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{9}H^{12}Az^{2}O^{2} = C^{6}H^{4} \langle {AzH^{2} \atop AzH.CO.OC^{2}H^{5}}$.

On réduit l'o-nitrophényluréthane par l'étain et l'acide chlorhydrique, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on concentre et on précipite par un alcali; on reprend le précipité par l'éther et on purifie le produit par cristallisation dans l'éther ou la ligroïne.

Cette base cristallise sous forme de longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau, fusibles à 86°.

Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle se transforme en o-phénylène-urée,

$$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2},$$

en atomes

$$C^{6}H^{4} \langle {AzH \atop AzH} \rangle CO,$$

corps qui cristallise dans l'eau bouillante en petites lamelles très brillantes, fondant à 305° en se décomposant.

L'*o-phénylène-sulfo-urée*,

$$C^{14}H^{6}Az^{2}S^{2},$$

en atomes

$$C^{6}H^{4} \langle {AzH \atop AzH} \rangle CS,$$

se prépare en dissolvant dans l'eau une molécule de chlorhydrate de phénylène-diamine et deux molécules de sulfocyanate d'ammonium; on évapore

à sec, on chauffe à 120-130°, on épuise par de l'eau froide et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Lamelles incolores, fusibles vers 290°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool.

Le *chlorhydrate d'o-amidophényluréthane* cristallise sous forme de grandes tables incolores, très solubles dans l'eau, ne contenant pas d'eau de cristallisation.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution aqueuse de ce chlorhydrate du nitrite de potassium, il se dépose, au bout de quelque temps, des aiguilles incolores, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ces aiguilles fondent à 73° et prennent au contact de l'air une coloration rougeâtre (Rudolph).

DI-P-TOLUYL-O-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{20}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{22}H^{20}Az^2O^2 = C^6H^4[AzH(CO.C^6H^4.CH^3)]^2$.

On fait réagir le chlorure de p-toluyle, $C^{16}H^7ClO^2$, sur l'o-phénylène-diamine, en présence de la benzine.

Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles incolores, fusibles à 228°, tandis que les eaux-mères renferment en dissolution de l'anhydrotoluyphénylène-diamine.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, davantage dans l'acide acétique. Chauffée à 170° avec de l'acide chlorhydrique, elle se transforme en acide p-toluique et en chlorhydrate d'anhydrotoluylphénylène-diamine (Brückner, Hübner).

BASE $C^{26}H^{12}Az^4$.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^4$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^4 = \left[C^6H^4 < \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix}\right]^2 . C$

L'iodure de cyanogène réagit sur les phénylène-diamines *ortho* et *para* : il se sépare de l'iodure d'ammonium, et le carbone du groupe cyanogène se substitue à l'hydrogène. Ces combinaisons sont différentes du carbodiphénylimide de Weith.

L'o-phénylène-diamine s'échauffe au contact de l'iodure de cyanogène sec ; le produit de la réaction, entièrement soluble dans l'alcool, ne se dissout que partiellement dans l'eau. Le soluté alcoolique, additionné d'eau, fournit de longues aiguilles, sublimables en cristaux, qui rappellent ceux de l'alizarine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{12}Az^2.2HCl,$$

se sépare dans l'acide chlorhydrique concentré en lamelles violettes, qui perdent déjà de l'acide chlorhydrique sous la cloche sulfurique. Avec l'acide chlorhydrique étendu, on obtient un sel qui retient 5 équivalents d'eau. Il cristallise en aiguilles bleu-noir, peu solubles.

Le *sulfate*,

$$C^{26}H^{12}Az^{4}.S^{2}H^{2}O^{8}+5Aq,$$

est en petits octaèdres bleu foncé, solubles dans l'eau.

L'*azotate*,

$$C^{26}H^{12}Az^{4}.2AzO^{6}H+5Aq,$$

est en petites aiguilles brillantes, d'un bleu noir, qui ne se déshydratent pas encore à 100°, mais qui se décomposent à 120-130°.

Le *dérivé benzoylé*,

$$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{26}H^{17}Az^{4}),$$

en atomes

$$C^{13}H^{11}Az^{4}(C^{6}H^{5}.CO),$$

se prépare en chauffant la base avec le chlorure de benzoyle. Il se dissout dans l'acide sulfurique en donnant un soluté violet, dont l'eau précipite de petites aiguilles jaunes.

Le *dérivé nitrosé*,

$$C^{26}H^{8}(AzO^{2})^{2}Az^{4},$$

est en cristaux rouges, microscopiques, solubles dans l'acide acétique bouillant (Hübner).

Traitée par l'iodure de cyanogène, la p-phénylène-diamine engendre une base isomérique avec la précédente; elle cristallise en aiguilles jaunes et se sublime en petites aiguilles.

BASE $C^{48}H^{18}Az^{6}O^{2}$ (?).

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{18}Az^{6}O^{2}$.
Atom. . . $C^{24}H^{18}Az^{6}O$.

Composé qui prend naissance, suivant Rudolph, lorsqu'on fait réagir le chlorure ferrique sur l'o-phénylène-diamine.

Le *chlorohydrate* a pour formule

$$C^{48}H^{18}Az^{6}O^{2}.2HCl+5H^{2}O^{2}.$$

Le *sulfate neutre*,

$$C^{48}H^{18}Az^6O^2.S^2H^2O^8+3H^2O^2,$$

a seul été obtenu à l'état de pureté.

AZODÉRIVÉS DE L'O-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

1°

Base $C^{24}H^{10}Az^4$.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{10}Az^4$.
Atom. . . $C^{12}H^{10}Az^4 = \begin{matrix} Az.C^6H^4.AzH \\ \cdot\cdot \qquad\quad \cdot \\ Az.C^6H^4.AzH. \end{matrix}$

Lorsqu'on additionne d'une solution concentrée de perchlorure de fer une solution chlorhydrique moyennement étendue d'o-phénylène-diamine, il se dépose de belles aiguilles rouge-rubis, constituant le chlorhydrate d'une nouvelle base, qui prend sans doute naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{12}H^8Az^2+3O^2=3H^2O^2+C^{24}H^{10}Az^4.$$

En ajoutant de l'ammoniaque à une solution aqueuse et bouillante du chlorhydrate, la base se précipite sous forme d'aiguilles microscopiques, d'un jaune vif, à peine solubles dans la plupart des véhicules neutres (Griess, Salkowski).

2°

Amidoazophénylène.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5Az^3$.
Atom. . . $C^6H^5Az^3 = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown Az \diagup\!\!\diagup \end{matrix} Az.$

Syn. : *Azo-amido-benzol.*

Ce corps a été préparé par Ladenburg en faisant réagir l'acide nitreux sur l'o-phénylène-diamine.

Il prend encore naissance lorsqu'on fait réagir sur la diamine l'acide p-diazobenzolsulfonique (Griess) ; dans ce cas, il y a formation d'acide sulfanilique :

$$C^{12}H^4Az^2S^2O^6+C^{12}H^8Az^2=C^2H^5Az^3+C^{12}H^7Az.S^2O^6.$$

Il cristallise en aiguilles nacrées, fusibles à 98°,5 (L.).

ACIDES O-PHÉNYLÈNE-DIAMINE-SULFONIQUES.

1°

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2.S^2O^6 + 3Aq.$
Atom. . . $C^6H^8Az^2.SO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O = C^6H^3(AzH^2)^2(SO^3H) + 3Aq.$

Cet acide a été préparé par Sachse en réduisant l'acide dinitrophényl-sulfonique correspondant par l'étain et l'acide chlorhydrique, ou mieux encore par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il se présente sous forme de grandes tables rhombiques, ou de petites aiguilles, incolores ou jaunâtres, se colorant rapidement à l'air.

Il est peu soluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther; la chaleur le décompose, sans passer par la fusion.

C'est un acide assez énergique, car il décompose les carbonates. Toutefois, il ne donne que des sels mal caractérisés, car ses solutions salines brunissent à l'air.

La *combinaison barytique* cristallise dans l'alcool en petites aiguilles incolores, peu stables.

Le *sel plombique* est incristallisable.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^4(AzH^2)^2.S^2O^6 + HCl,$$

cristallise en aiguilles rougeâtres, solubles dans l'eau bouillante.

Le *chlorure stanneux*,

$$C^{12}H^4(AzH^2)^2.S^2O^6.HCl.Sn^2Cl^2,$$

cristallise en petites aiguilles incolores, brillantes, jaunissant à l'air.

Le *bromhydrate*,

$$C^{12}H^4(AzH^2)^2S^2O^6.HBr,$$

est en longues aiguilles brillantes, rougeâtres.

Le *sulfate*,

$$(C^{12}H^8Az^2.S^2O^6)^2.S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

cristallise en tables incolores, brillantes, très solubles dans l'eau. En évaporant la solution aqueuse, ce sel fournit de petits prismes quadrangulaires, qui ne retiennent plus qu'un équivalent d'eau de cristallisation.

Une solution aqueuse fournit par le nitrate d'argent de petits cristaux étoilés,

d'un rouge-rubis, paraissant constituer une combinaison de l'acide avec l'azotate d'agent.

2°

Post et Hardtung ont obtenu un acide sulfoné, isomérique avec le précédent, en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'acide o-nitro-amidobenzolsulfonique. On peut aussi le préparer en chauffant pendant quelques heures, au bain-marie, le chlorhydrate d'o-diamidobenzine avec 7 fois son poids d'acide sulfurique fumant; en précipitant l'excès d'acide sulfurique libre par le chlorure de baryum, on obtient l'acide libre en petites aiguilles rose pâle, par cristallisation de la solution filtrée.

Le *sel de baryum*,

$$C^{12}H^{5}BaAz^{2}.S^{2}O^{6}+5Aq,$$

cristallise dans l'eau en tablettes brun clair.

Le *sel de calcium*, qui retient 3 équivalents d'eau, cristallise dans l'eau en aiguilles brunes compactes.

Ces deux sels sont très solubles dans l'eau; une addition d'alcool à leurs solutés aqueux facilite la cristallisation.

II. Méta-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{8}Az^{2}=C^{12}H^{2}(AzH^{3})(AzH^{3})$.
Atom. . . $C^{6}H^{8}Az^{2}=C^{6}H^{4}(AzH^{2})^{2}$.

Syn.: β-*phénylène-diamine.*

Elle a été découverte en 1844 par Zinin, en réduisant la dinitrobenzine fusible à 86°. Appelée d'abord *semibenzidam*, elle fut nommée *azophénylamine* par Gerhardt; Hofmann, le premier, l'a caractérisée comme une diamine.

Elle prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans la réduction de la dinitrobenzine fusible à 86° ou de la β-nitraniline par l'acide acétique et le fer (Hofmann), ou mieux l'étain et l'acide chlorhydrique (Gerdemann);

2° En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'(α-)m-dinitrobenzol, réaction dans laquelle les deux groupes nitrés sont réduits, en même temps que le brome est remplacé par l'hydrogène (Zincke, Sintenis);

3° Dans l'action des agents réducteurs sur l'amidoazobenzol (Martius e Griess) :

$$C^{24}H^{11}Az^{3}+2H^{2}=C^{12}H^{7}Az+C^{12}H^{8}Az^{2};$$

4° En attaquant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'acide (a-)m-dinitrobenzoïque (Wurster), dérivé du dinitrotoluène.

5° Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de baryte et de sel de baryum de l'acide (s-)m-diamidobenzoïque, correspondant à l'acide nitrobenzoïque fusible à 202° (Ambühl et Wurster). Griess avait essayé d'effectuer, mais sans succès, la même transformation en distillant simplement l'acide diamidobenzoïque libre, mais ce dernier éprouve alors une décomposition plus profonde.

Pour préparer la m-phénylène-diamine, on réduit la β-nitraniline par l'acide iodhydrique (Mills), ou la dinitrobenzine par l'étain et l'acide chlorhydrique. En versant de l'acide chlorhydrique sur un mélange de dinitrobenzine et d'étain en excès, la réaction est très vive et le liquide fournit à l'évaporation des aiguilles de chlorostannite, sel qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré, ce qui fournit un chlorhydrate, dont on isole la base par un alcali (Gerdemann).

Ambühl et Wurster réduisent l'acide dinitrobenzoïque par l'étain et l'acide chlorhydrique, traitent le produit obtenu par l'hydrogène sulfuré pour précipiter l'étain, puis évaporent au bain-marie. Suffisamment concentré, le liquide laisse déposer un chlorhydrate d'acide diamidobenzoïque en longues aiguilles, groupées concentriquement, possédant un éclat métallique. Ce sel, broyé avec de l'hydrate de baryum, est desséché et distillé (A. et W.).

Récemment préparée, la m-phénylène-diamine cristallise en cristaux incolores, brunissant rapidement à l'air. Elle fond à 62-63° (A. et W.), à 63° (Hofmann); elle bout à 276-277° (Zincke), à 287° (H.). Elle est fort peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther; elle se sépare de ses dissolutions, ou lorsqu'elle est récemment distillée, sous forme d'un liquide huileux, qui peut rester longtemps liquide et qui ne cristallise que très lentement, à moins qu'on n'y ajoute un cristal de la base.

Oxydée par le peroxyde de manganèse ou le chromate de potassium et l'acide sulfurique, elle ne fournit point de quinon.

C'est une base diacide, qui engendre des sels cristallisés, solubles dans l'eau ; les alcalis en précipitent la base à l'état huileux. L'ammoniaque en excès la dissout en l'altérant, car le soluté prend une couleur brun foncé.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^8Az^2.2HCl,$$

est en cristaux groupés concentriquement, parfois en aiguilles fines, incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique (H.).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^8Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est en aiguilles magnifiques, jaune d'or (W.).

Le *chlorostannate*,

$$C^{12}H^8Az^2.2HCl.Sn^2Cl^4,$$

cristallise en prismes jaunâtres, brillants (Z. et S.).

Le *chlorostannite*,

$$C^{12}H^8Az^2.2HCl.2Sn^2Cl^2,$$

est un sel moins soluble que le précédent, cristallisant en longues aiguilles blanches, soyeuses (G.).

Le *sulfate*,

$$C^{12}H^8Az^2.S^2H^2O^8,$$

est un sel bien cristallisé, très soluble dans l'eau (H.).

Lorsqu'on chauffe à reflux 30 parties de m-phénylène-diamine avec 90 parties d'alcool absolu et 30 parties de sulfure de carbone, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se dépose des cristaux rouges, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et la benzine ; ils se dissolvent dans l'ammoniaque avec une couleur jaune orangé. Ce corps est le *sulfocarbonate de phénylène-sulfocarbamide* (Gucci) :

$$C^2S^4[C^{12}H^4(C^2S^2Az^2H^2)],$$

en atomes

$$C^6H^4 \langle {AzH \atop AzH} \rangle CS.CS^2.$$

CHLOROPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^7ClAz^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^7ClAz^2 = C^6H^3Cl(AzH^2)^2. \end{array} \right.$$

$$(AzH^2 : AzH^2 : Cl = 1 : 3 : 4).$$

Dérivé obtenu par Beilstein et Kurbatow en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la chloro-m-dinitrobenzine, fusible à 50°.

Elle cristallise dans la ligroïne en longues aiguilles fusibles à 86°, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

DIBROMOPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{12}H^6Br^2Az^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^6H^6Br^2Az^2. \end{array} \right.$$

Lorsqu'on ajoute de l'eau de brome en excès à une dissolution chlorhydrique de la base, il se fait un précipité brun, dibromé, représentant une diamine à peine soluble dans l'éther, davantage dans l'alcool. Le soluté alcoolique la laisse déposer sous forme de cristaux, qu'on ne peut sublimer sans décomposition[1].

1. Hollemann. *Zeitschr. für Chem.*, 1865, p. 555.

NITROPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^7Az^3O^4 = C^{12}H^7(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^6H^7Az^3O^2 = C^6H^3(AzO^2)(AzH^2)^2$.

On saponifie par une lessive de soude, bouillante et concentrée, la nitro-diacétylphénylène-diamine (Barbaglia).

Elle se dépose par le refroidissement du liquide en prismes rougeâtres, fusibles à 161°, solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fort peu dans la ligroïne. Par une ébullition prolongée avec la soude, elle se dédouble en ammoniaque et en nitro-o-amidophénol.

Chloronitrophénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6Cl(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^6H^2Cl(AzO^2)(AzH^2)^2$.

$(AzH^2 : AzO^2 : AzH^2 : Cl = 1 : 2 : 3 : 5)$.

Dérivé obtenu par Beilstein et Kurbatow en attaquant à 200°, par l'ammoniaque alcoolique, la nitro-trichlorobenzine (nitro-(s-)trichlorobenzol).

Elle cristallise dans la ligroïne en aiguilles rouges, fondant à 192-194°; elle se dissout assez bien dans l'alcool, moins facilement dans l'acide acétique et dans la benzine, fort peu dans la ligroïne.

Bromonitrophénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{16}Br(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^6H^6Br(AzO^2)(AzH^2)^2$.

$(AzH^2 : AzO^2 : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 3 : 5)$.

Se prépare en chauffant avec de l'ammoniaque alcoolique, vers 170-180°, la nitro-(s-)tribromobenzine.

Elle cristallise en aiguilles orangées, que l'éther éthylnitreux transforme en p-bromonitrobenzine (Körner).

MÉTHYLPHÉNYLÈNE-DIAMINES.

En traitant la phénylène-diamine par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent, on obtient un *iodure hexaméthylé*,

$$C^{12}H^4Az^2(C^2H^3)^6I^2,$$

qui cristallise en lamelles très solubles.

Comme produit intermédiaire, il se forme de la tétraméthylphénylène-diamine,

$$C^{12}H^4(C^2H^3)^4Az^2,$$

que l'iodure de méthyle transforme en *iodure pentaméthylé*,

$$C^{12}H^4Az^2(C^2H^3)^5I,$$

lequel s'unit à son tour à l'acide iodhydrique pour former le composé $C^{12}H^4Az^2(C^2H^3)^5,HI^2$ (Hofmann).

Nitrosotrinitrotriméthylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}Az^6O^{14}$.
Atom. . . $C^9H^{10}Az^6O^7 = C^6H(AzO^2)^3.Az^2(CH^3)^3(AzO)$.

Obtenue par Morley et Wurster en attaquant par l'acide nitrique une solution acétique de tétraméthylphénylène-diamine.

Poudre cristalline jaune, fusible à 132°, soluble dans l'alcool étendu, et dans la benzine, décomposable par l'acide chlorhydrique bouillant.

Tétraméthylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{16}Az^2 = C^{12}H^4(C^2H^3)^4Az^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{16}Az^2 = C^6H^4[Az(CH^3)^2]^2$.

On prépare cette base, d'après Morley et Wurster, en chauffant en tubes scellés, à 180-190°, 10 parties de phénylène-diamine, 16 parties d'acide chlorhydrique et 20 parties d'alcool méthylique; en traitant le contenu des tubes par une lessive de soude, il se sépare une huile légère, brune, qu'on enlève par l'éther et qu'on purifie par distillation.

A l'état de pureté, cette diamine méthylée bout à 256° (corr.); elle est incolore et possède une odeur caractéristique; elle est peu soluble dans l'eau. Fortement refroidie, elle ne se solidifie pas.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{16}Az^2.2HCl + 2H^2O^2,$$

est sous forme de beaux cristaux transparents, bien définis, très hygrométriques.

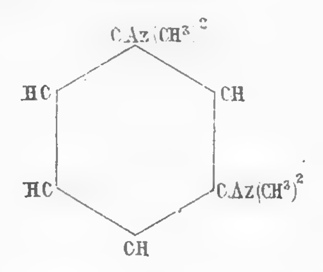
Nitrosotétraméthylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}(AzO^2)Az^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{15}(AzO^2)Az^2 = C^6H^3(AzO) \begin{cases} Az(CH^3)^2 \\ Az(CH^3)^2. \end{cases}$

Lorsqu'on chauffe à 160-170° le chlorhydrate de m-phénylène-diamine avec de l'alcool méthylique, il se forme principalement de la tétraméthylphénylène-diamine,

$$(C^2H^2)^4(C^{12}H^8Az^2) = C^{20}H^{16}Az,$$

qu'on peut représenter par le schéma suivant :



Traité en dissolution chlorhydrique par le nitrite de sodium, ce dérivé tétraméthylé donne un dérivé nitrosé, qu'on lave et qu'on purifie par cristallisation dans l'eau acidulée. On obtient finalement des aiguilles grenat foncé, qui se dissolvent dans l'eau pure en rouge bordeaux, constituant le chlorhydrate de ce dérivé.

La nitrosotétraméthylphénylène-diamine réagit facilement sur les amines et les phénols, pour engendrer des matières colorantes, douées de nuances les plus diverses. Celles qui dérivent de la résorcine, des naphtols et de la naphtylamine possèdent une fluorescence intense.

L'introduction du groupe nitrosé dans la molécule diminue les propriétés basiques de la phénylène-diamine ; en effet, le dérivé nitrosé ne se combine qu'avec une seule molécule d'acide chlorhydrique (Witt).

L'*iodure de pentaméthylphénylène-diamine*,

$$C^{20}H^{16}Az^2.C^2H^3I + H^2O^2,$$

en atomes

$$C^6H^4[Az(CH^3)^2]^2.CH^3I + H^2O,$$

se prépare directement au moyen de l'iodure de méthyle ; c'est un composé basique, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse le laisse déposer en beaux cristaux. Il fond à 192°, mais en se dédoublant alors à cette température en ses deux générateurs.

La *dibromotétraméthyl-m-phénylène-diamine*,

$$C^{20}H^{14}Br^2Az^2,$$

en atomes

$$C^6H^2Br^2Az^2(CH^3)^4,$$

se prépare en faisant réagir le brome sur la base libre. C'est une huile basique, épaisse, qui se décompose à la distillation.

DINITROPHÉNYLPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{10}Az^{4}O^{8}$.
Atom. . . $C^{12}H^{10}Az^{4}O^{4} = AzH^{2}.C^{6}H^{4}AzH.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}$.

($AzH : AzO^{2} : AzO^{2} = 1 : 2 : 4$).

Cristaux fusibles à 172°, obtenus par Leymann en chauffant une solution alcoolique de m-phénylène-diamine avec l'α-dinitro-chlorobenzine.

Nitrochlorophénylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{10}ClAz^{3}O^{4}$.
Atom. . . $AzH^{2}.C^{6}H^{4}.AzH.C^{6}H^{3}Cl(AzO^{2})$.

($AzH : Cl : AzO^{2} = 1 : 3 : 6$).

On chauffe avec un peu d'alcool, jusqu'à dissolution complète, un mélange à parties égales de m-phénylène-diamine et de dinitro-chlorobenzine ; on abandonne le tout pendant deux jours et on reprend la masse à froid par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un produit cristallin, jaune, que l'alcool bouillant dédouble en acide chlorhydrique et en nitrochlorophénylphénylène-diamine.

Elle cristallise en aiguilles soyeuses, rouge carmin, fusibles à 150-151°, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant (Laubenheimer).

β-dinaphtyl-m-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{52}H^{20}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{26}H^{20}Az^{2} = C^{6}H^{4}(AzH.C^{10}H^{7})^{2}$.

Obtenue par Ruhemann en chauffant en tubes scellés, à 260°, pendant 5 à 6 heures, la m-phénylène-diamine avec le β-naphtol. On lave à la soude, puis à l'acide chlorhydrique faible, et on fait cristalliser dans l'alcool.

Elle cristallise en fines aiguilles violettes, fusibles à 126°, solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme.

ACÉTYLPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{4}H^{2}O^{2}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{6}H^{4}(AzH^{2})AzH(C^{2}H^{3}O)$.

La préparation de la m-phénylène-diamine monoacétylée se fait aisément

lorsqu'on prend la précaution d'isoler le chlorhydrate, qui cristallise facilement.

On chauffe pendant deux heures, au réfrigérant ascendant, 1 molécule de base avec 2 molécules d'acide acétique cristallisable ; le produit de la réaction est mélangé à chaud avec une molécule d'acide chlorhydrique (D. = 1,12); on laisse cristalliser et on essore les cristaux. En évaporant les eaux mères, on obtient encore une nouvelle quantité de produit.

Ce chlorhydrate, qui est soluble dans l'eau, est insoluble dans un mélange d'alcool et d'éther. En traitant sa solution aqueuse par le carbonate de potassium, on met en liberté la base, qu'on isole au moyen de l'éther.

Elle est en lamelles extrêmement solubles dans l'eau.

Par l'action simultanée du phénol et du nitrite de potassium, sur une solution chlorhydrique bien refroidie, on obtient le *phénol-azo-acétyl-amidobenzol*,

$$C^4H^2O^2(C^{24}H^{11}Az^3)O^2,$$

en atomes

$$C^6H^4(AzH.C^2H^3O)Az : Az.C^6H^4.OH.$$

Ce corps, qui fond à 208°, se convertit, par une courte ébullition avec l'acide chlorhydrique à 25 %, en *phénol-azo-amidobenzol*,

$$C^{24}H^{11}Az^3O^2,$$

en atomes

$$C^6H^4(AzH^2)Az : Az.C^6H^4.OH,$$

fusible à 168°.

Le *dérivé tétrazoïque correspondant*, le *benzol-diazophénol*, en atomes

$$C^6H^4(Az : Az.C^6H^4.OH)^2,$$

est une poudre foncée, soluble dans une lessive de soude (Wallach et Schulze).

DIACÉTYLPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^2O^2)^2.C^{12}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{12}Az^2O^2 = C^6H^4(AzH.C^2H^3O)^2$.

On chauffe, au réfrigérant ascendant, une molécule de m-phénylène-diamine avec 2 molécules 1/2 d'acide acétique cristallisable, jusqu'à ce que le mélange se prenne en masse par le refroidissement. En reprenant le tout par l'eau bouillante, il se dépose à froid de petits prismes, durs, fusibles à 191°, assez solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude.

Diacétylnitrophénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2O^2[C^4H^2O^2.C^{12}H^7(AzO^4)Az^2]$.
Atom. . . $C^{10}H^{11}Az^3O^4 = C^6H^3(AzO^2)(AzH.C^2H^3O)^2$.

Dérivé nitré obtenu par Barbaglia en faisant réagir l'acide nitrique fumant sur une solution acétique bien refroidie de diacétylphénylène-diamine. Il cristallise en petites aiguilles fusibles à 246°, insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Traité par la soude caustique, il se transforme en nitro-m-phénylène-diamine.

PHÉNYLÈNE-DIGLYCOCOLLE ÉTHYLIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{20}Az^2O^8 = 2\,C^4H^4[C^8H^4(C^{12}H^8Az^2)O^8]$.
Atom. . . $C^{14}H^{20}Az^2O^4 = C^6H^4(AzH.CH^2.CO^2.C^2H^5)^2$.

On sait que l'acide chloracétique réagit sur les monamines primaires en donnant du glycocolle et le chlorhydrate de l'amine. Il n'en est pas de même pour les diamines.

Fait-on réagir deux molécules d'acide monochloracétique sur deux molécules de m-phénylène-diamine en solution éthérée, il se sépare de longues aiguilles, résultant de l'union des deux composants ; mais ce composé ne se comporte pas comme les sels correspondants d'aniline et de toluidine, car il ne se dédouble pas en glycocolle et en chlorhydrate de phénylène-diamine : la réaction est plus complexe, et on obtient un nouveau dérivé qu'on prépare ainsi qu'il suit :

On chauffe à feu nu deux molécules de m-phénylène-diamine avec deux molécules de monochloracétate d'éthyle ; on traite le produit de la réaction par l'éther, qui abandonne à l'évaporation de longs cristaux aiguillés.

Purifié par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool faible, cet éther éthylique du m-phénylène-diglycocolle fond à 73°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{12}H^8Az^2 + 2C^4H^4[C^4H^2(HCl)O^4] = C^{12}H^8Az^2.2HCl + 2C^4H^4[C^8H^4(C^{12}H^8Az^2)O^8].$$

L'éther chloracétique agit d'une manière analogue sur la crésylène-diamine (Zimmermann).

BENZOYLPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^2O^2 = C^{14}H^4O^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^2O = AzH^2.C^6H^4.AzH(C^7H^5O)$.

On sait, d'après les expériences d'Hofmann, que les sels formés par les monamines avec les acides formique, benzoïque et leurs homologues engendrent des diamines sous l'influence du protochlorure de phosphore, et que ces mêmes diamines ont été obtenues par Hobrecker en réduisant les nitramides correspondants.

Suivant Bell, le nitrobenzanilide, traité par le sulfure d'ammonium, donne de la benzophénylène-diamine, corps qui cristallise dans l'eau ou dans l'alcool étendu bouillant en lamelles fusibles à 125°. Il n'y a donc ici réduction que du groupe nitré, le groupe benzoyle restant intact. Il en est de même lorsqu'on emploie un agent réducteur plus énergique, comme l'étain et l'acide chlorhydrique.

Suivant Hübner, avec l'étain et l'acide chlorhydrique on obtient dans l'alcool des prismes orthorhombiques, insolubles dans le chloroforme, ne fondant qu'à 260°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{12}H^8Az^2).HCl,$$

est en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et dans l'acide chlorhydrique.

Le *sulfate*,

$$(C^{26}H^{12}Az^2O^2)^2\,S^2H^2O^8,$$

en atomes

$$[C^6H^4(AzH^2)AzH.C^7H^5O]^2\,SH^2O^4,$$

est sous forme de longues aiguilles incolores, brillantes, peu solubles dans l'eau bouillante.

Dibenzoylphénylène-diamine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \dots\ C^{40}H^{16}Az^2O^4 = 2C^{14}H^4O^2(C^{12}H^8Az^2).\\ \text{Atom.}\ \dots\ C^{20}H^{16}Az^2O^2 = C^6H^4(AzH.C^7H^5O)^2.\end{cases}$$

Aiguilles blanches, fusibles à 240°, obtenues par Ruhemann en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la m-phénylène-diamine.

Corps peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'acide acétique.

En traitant la solution acétique de cette base par l'acide nitrique fumant, on obtient la *nitrodibenzoylphénylène-diamine*, composé fusible à 222°, cristallisant dans l'acide acétique en aiguilles rayonnées, peu solubles dans l'alcool.

Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, cette base nitrée se transforme en *benzoylbenzényl-triamidobenzine*, base très soluble dans l'alcool, cristallisant en paillettes blanches, qui commencent à se ramollir vers 125° et qui fondent complètement à 214° (Ruhemann).

M-amidobenzoylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az^{3}O^{2}$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az^{3}O = AzH^{2}.C^{6}H^{4}.AzH.CO.C^{6}H^{4}(AzH^{2})$.

Base obtenue par Hugh en réduisant, par le sulfure d'ammonium alcoolique, le m-nitrobenzoylmétanitranilide.

Belles aiguilles, fusibles à 129°.

ACIDE PHÉNYLÈNE-OXAMIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{4}O^{6}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{6}H^{4}(AzH^{2})AzH.CO.CO^{2}H$.

Il se forme lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une solution aqueuse d'oxalate de phénylène-diamine :

$$C^{4}H^{2}O^{8}.C^{12}H^{8}Az^{2} = H^{2}O^{2} + C^{4}O^{6}(C^{12}H^{8}Az^{2}).$$

Il se produit encore en portant à l'ébullition, pendant quelques heures, une solution alcoolique de base et d'acide oxalique; dans ce cas, il se fait de l'oxalate de phénylène-diamine, qui reste dans les eaux mères.

Il cristallise en aiguilles légèrement rouges, peu solubles dans l'eau bouillante, se décomposant à une température élevée.

Le *sel d'argent*

$$C^{16}H^{7}Ag\,Az^{2}O^{6},$$

est en belles aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante; il se décompose vers 170°, avec dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique (Klusemann).

Le *phénylène-oxamide*,

$$C^{4}O^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2}),$$

est une masse amorphe, jaune, insoluble dans les dissolvants ordinaires. On le prépare au moyen de l'oxalate d'éthyle et de la phénylène-diamine [1].

CARBO-M-AMIDOTÉTRA-IMIDOBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{50}H^{28}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{25}H^{28}Az^{4} = (AzH^{2}.C^{6}H^{4}.Az)^{4}C$.

1. Klusemann. *Soc. ch.*, t. XXIII, p. 511.

Liquide huileux, jaune clair, volatil avec la vapeur d'eau, qu'on prépare en réduisant le carbo-m-nitro-tétra-imidobenzol.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{50}H^{28}Az^{4},8HCl,$$

est en aiguilles presques noires.

La base donne avec l'acide nitreux un précipité brun, qui paraît être un corps nitrosé (Hübner).

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR LA P-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Griess a démontré que l'acide diamidobenzoïque, en solution étendue, se colore en jaune par l'acide nitreux. Cette réaction est très sensible, car une dissolution qui ne renferme que 0,2 milligrammes par litre se colore encore sensiblement ; mais la coloration n'apparaît plus immédiatement avec des solutions plus étendues.

On peut déceler, et même doser par ce procédé, les moindres traces d'acide azoteux dans les eaux pluviales. Il a prouvé depuis que la m-phénylène-diamine est un réactif encore plus délicat, car elle peut accuser $\frac{1}{10}$ de milligramme dans un litre d'eau, par la coloration jaune qui se manifeste après quelque temps. Cette coloration est due à la formation de *brun de phénylène*, mélange surtout constitué par du triamidobenzol :

$$2C^{12}H^{8}Az^{2}+AzHO^{4}=2H^{2}O^{2}+C^{24}H^{13}Az^{5}.$$

Il faut décolorer par le noir animal, si la solution de la base n'est pas incolore; ainsi décolorée, le soluté se conserve sans altération pendant plusieurs mois. On procède alors à l'essai comme avec l'acide diamidobenzoïque[1].

A l'aide de ce réactif, Griess a reconnu la présence de l'acide azoteux dans la salive, fait déjà signalé par Schœnbein, environ un milligramme par litre. La salive d'un jeune garçon en contenait environ dix fois plus ; dans ce dernier cas, il est indispensable de diluer le liquide, car la coloration est trop intense pour un essai quantitatif.

D'ailleurs, la phénylène-diamine n'est colorée ni par le peroxyde d'hydrogène, ni par les oxydants, et les phénylène-diamines *ortho* et *para* ne sont pas colorées par l'acide azoteux.

Suivant Tiemann et Preusse, la m-phénylène-diamine permet de reconnaître, après 10 minutes, la présence de $0^{mg},003$ dans 100^{cc} d'eau. Lorsque la quantité dépasse dix fois cette dose, il faut étendre d'eau distillée, exempte d'acide azoteux. Voici comment il convient d'opérer :

Une solution de 5 grammes de m-phénylène-diamine dans un litre d'eau est légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique. D'autre part, on étend de l'acide sulfurique pur de deux fois son volume d'eau. Une solution d'azotite

1. Griess. *Soc. ch.*, t. XIV, p. 376.

alcalin renfermant un centième de milligramme est obtenue en décomposant par un chlorure alcalin une solution bouillante de 0,406 d'azotite d'argent. Après refroidissement, on étend à 1 litre, et, lorsque le chlorure d'argent s'est déposé, on prélève 100^{cc} de la solution, qu'on étend de nouveau à 1 litre.

100^{cc} de l'eau à essayer sont introduits dans une éprouvette et additionnés de 1^{cc} d'acide sulfurique étendu : s'il se produit une coloration rouge, on n'emploie que 50, 20 ou 10^{cc} d'eau, qu'on étend à 100^{cc} avec de l'eau distillée, la dilution étant telle que la coloration n'apparaisse qu'après une ou deux minutes.

Le dosage terminé, il faut évidemment multiplier la quantité d'acide azoteux par le coefficient de dilution. On effectue la même opération dans plusieurs éprouvettes semblables, contenant des quantités d'azotite alcalin, allant de 0^{cc}, 3 à 2^{cc},5 qu'on amène à 100^{cc} avec de l'eau distillée. Il ne reste plus qu'à comparer la coloration obtenue en premier lieu avec les solutions types à titre connu, en regardant de haut en bas les tubes placés sur une feuille de papier blanc, jusqu'à ce qu'on ait atteint l'égalité de nuance. Il faut nécessairement que le temps écoulé pour produire la réaction soit sensiblement le même pour tous les essais comparatifs, les nuances se fonçant avec le temps. Pour plus de sûreté, on poursuit les observations sur les mêmes tubes pendant 25 à 30 minutes.

Les matières organiques n'altèrent pas la réaction de la phénylène-diamine lorsqu'elles ne colorent pas l'eau; si celle-ci est colorée, il convient de la décolorer par l'alun et le carbonate de soude, ou encore par l'iodure de zinc et l'amidon (T. et P.).

NITHIALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{16}Az^4S^2O^2$.
Atom. . . $C^{12}H^{16}Az^4SO$.

Arppe a désigné sous ce nom une substance mal définie, qu'on obtient en réduisant par le sulfure d'ammonium une solution alcoolique de m-dinitrobenzine ou de m-nitraniline.

Poudre jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool, se décomposant vers 200°, ou par ébullition avec une lessive de soude. La solution sulfurique est précipitée par l'eau [1].

ACIDE M-PHÉNYLÈNE-DIAMINE-SULFONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2.S^2O^6$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2.SO^3 = C^6H^3(AzH^2)^2(SO^3H)$.

Cet acide prend naissance en réduisant l'acide m-nitramidophénylsulfonique

1. Arppe. *Liebig's. Ann. der Ch. und Ph.*, t. XCVI, 115.

par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il se forme encore lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours à 170° le chlorhydrate de m-phénylène-diamine avec 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant (Post et Hardtung).

Acide dimorphe, qui donne avec les bases des sels cristallisables.

Le *sel de baryum*,

$$C^{12}H^7BaAz^2S^2O^6 + 3H^2O^2,$$

en atomes

$$[C^6H^5(AzH^2)^2SO^3]Ba + 6H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles brunes, soyeuses, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*, également hydraté et très soluble, est en tables ou en prismes à peine colorés.

Acide m-phénylène-disulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2.S^4O^{12} + H^2O^2$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2.S^2O^6 + H^2O = C^6H^2(AzH^2)^2(SO^3H)^2 + H^2O$.

Produit de réduction de l'acide dinitrophényldisulfonique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en octaèdres quadratiques très solubles.

Le *sel d'étain*,

$$C^{12}H^6Sn^2Az^2.S^4O^{12} + H^2O^2,$$

qui cristallise en aiguilles incolores, fournit à la distillation, avec la chaux sodée, de la m-phénylène-diamine (Limpricht).

Le *dérivé diazoïque*,

$$C^{12}H^2Az^4.S^4O^{12},$$

en atomes

$$C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} Az^2 \\ (SO^3)^2 \end{matrix} \right\rangle Az^2,$$

est une poudre cristalline jaune, que l'ébullition avec l'alcool transforme en acide m-phénylène-disulfonique.

Acide bromo-m-phénylène-diamine-disufonique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^7BrAz^2.S^2O^6 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^6H^7BrAz^2.SO^3 + H^2O = (AzH^2)^2.C^6H^2Br.SO^3H + H^2O$.

$$(AzH^2 : Br : AzH^2 : SO^3H = 1 : 2 : 3 : 5.)$$

On traite par le chlorure d'étain une solution très concentrée d'acide dinitro-

tribromophénylsulfonique ($AzO^2 : Br : AzO^2 : Br : SO^3H : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6$). Le liquide entre en ébullition et prend une coloration bleue; par le refroidissement, il laisse déposer le nouvel acide, tandis que les eaux mères renferment un mélange d'acides di et tribromés.

Il se présente en longues aiguilles incolores, soyeuses, anhydres, si la cristallisation est rapide, retenant une molécule d'eau, lorsque le dépôt s'effectue lentement.

Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble à chaud, insoluble dans l'alcool; il jaunit lentement à l'air.

Chauffé sur une lame de platine, il brûle sans fondre, en laissant un résidu charbonneux.

Les sels sont très solubles, pour la plupart incristallisables.

Le *sel de baryum*,

$$C^{12}H^6BaBrAz^2.S^2O^6 + Aq,$$

est en fines aiguilles rougeâtres, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de plomb* est sous forme d'une masse gommeuse, brunâtre.

Le *dérivé diazoïque* s'obtient à l'état de sel potassique par l'action du nitrite de potassium à 75° sur l'acide, en suspension dans l'alcool.

Poudre cristalline, brune, insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau, dégageant de l'azote sous l'influence de la chaleur (Bässmann).

Acide dibromophénylène-diamine-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6Br^2Az^2.S^2O^6 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^6H^6Br^2Az^2O^3 + H^2O = (AzH^2)^2.C^6HBr^2.SO^3H + H^2O$.

Il se trouve dans les eaux mères de l'acide précédent. On l'obtient à l'évaporation au bain-marie, après avoir enlevé l'étain par l'hydrogène sulfuré; on lave le résidu à l'alcool, qui s'empare du dérivé tribromé, et on le purifie par cristallisation dans l'eau, en présence du noir animal.

Lamelles incolores, orthorhombiques, peu solubles, se colorant lentement en jaune. Chauffé sur une lame de platine, il brûle sans entrer en fusion (B.).

Acide tribromophénylène-diamine sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5Br^3Az^2.S^2O^6$.
Atom. . . $C^6H^5Br^3Az^2.SO^3 = (AzH^2)^2.C^6Br^3.SO^3H$.

Il n'a pas été préparé à l'état de pureté.

Le *sel de baryum*,

$$C^{12}H^4BaBr^3Az^2.S^2O^6 + Aq,$$

est en mamelons colorés, qu'on prépare en saturant par le carbonate de baryum le liquide alcoolique obtenu dans la purification de l'acide dibromé (B.).

III. Para-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2 = C^6H^4(AzH^2)^2$.

Syn. : *α-phénylène-diamine.*

Elle prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Par réduction de la p-dinitrobenzine (Zincke, Rinne);

2° En réduisant la p-nitraniline (Hofmann), ou l'amidoazobenzine par l'étain et l'acide chlorhydrique (Griess, Martius);

3° En chauffant à 100° la dinitroazobenzine ou l'hydroazoaniline avec une solution alcoolique de sulfure d'ammonium (Lermontow);

4° Dans la distillation de l'acide p-diamidobenzoïque (Griess) :

$$C^{14}H^8Az^2O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^8Az^2.$$

Pour la préparer, on attaque par l'étain et l'acide chlorhydrique l'acéto-p-nitranilide, $C^4H^2O^2[C^{12}H^4(AzO^4)(AzH^2)]$ (Hobrecker) ou la p-nitraniline; on décante le liquide, on l'étend d'eau, on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique, on filtre et on évapore. Le chlorhydrate ainsi obtenu est décomposé par un alcali, pour en isoler la base.

La p-phénylène-diamine cristallise en tables ou en lamelles, ordinairement légèrement teintées en rose. Elle fond à 140° et bout à 267° (H.); elle se sublime déjà au-dessous de son point de fusion. Elle est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Traitée par l'acide sulfurique dilué et le peroxyde de manganèse, elle se transforme en quinon :

$$C^{12}H^8Az^2 + S^2H^2O^8 + H^2O^2 + O^2 = S^2(AzH^4)^2O^8 + C^{12}H^4O^4.$$

En faisant passer un courant de chlore dans sa solution acétique, il y a formation de chloranile, $C^{12}Cl^4O^4$.

Lorsqu'on ajoute, à une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de p-phénylène-diamine, quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis du chlorure de chaux, jusqu'à ce que le précipité soit complètement blanc, on obtient un corps qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, ayant pour formule $C^{12}H^4Cl^2Az^2$. Ce corps, qui reproduit son générateur sous l'influence de l'amalgame de sodium, jouit de propriétés oxydantes énergiques et représente le *quinondichlorodiimide* (Krause).

La p-phénylène-diamine forme avec les acides des sels cristallisables, que

les oxydants colorent en rouge ou en violet, comme le chlore, le brome, les chlorures ferriques et platiniques, l'acide chromique, etc.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{8}Az^{2}2HCl,$$

cristallise en tables solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, à peine dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^{8}Az^{2}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

est en lamelles jaune clair, très solubles, fort altérables.

Le *bromhydrate* est en prismes, qui se comportent comme le chlorhydrate vis-à-vis des dissolvants.

L'*iodhydrate* est en larges lamelles, peu solubles.

Le *sulfate* cristallise en tables très solubles (Nietzki).

Le *chlorostannate*,

$$C^{12}H^{8}Az^{2}.2HCl.2Sn^{2}Cl^{2},$$

cristallise en aiguilles (Hübner).

CHLOROPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{7}ClAz^{2}$.
Atom. . . $C^{6}H^{7}ClAz^{2} = (AzH^{2})^{2}.C^{6}H^{3}Cl$.

$$(AzH^{2} : Cl : AzH^{2} = 1 : 2 : 4.)$$

Se forme en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la p-nitro-(V-) m-dichloraniline, bouillant à 188°.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 125° (Witt).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{7}ClAz^{2}.HCl,$$

cristallise en longues aiguilles.

TÉTRACHLOROPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{4}Cl^{4}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{6}H^{4}Cl^{4}Az^{2} = C^{6}Cl^{4}(AzH^{2})^{2}$.

Traité par l'acide chlorhydrique, d'une densité de 1,2, le quinondichloro-

diimide se transforme partiellement en un corps rouge, soluble à chaud dans une grande quantité d'acide chlorhydrique et se déposant par le refroidissement en cristaux aiguillés. La liqueur filtrée renferme du chlorure d'ammonium : l'addition de chlorure stanneux empêche en partie la coloration du produit. Recristallisé dans l'alcool, ce dernier se présente sous forme d'aiguilles flexibles, tendres, d'un rouge clair, fondant à 218°. Vers 200°, il noircit déjà et se sublime partiellement en paillettes rouge clair.

Ce dérivé chloré, à peine soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique froid, se dissout assez bien à chaud dans l'acide chlorhydrique d'une densité de 1, 2; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisable, l'acide sulfurique. Le chlorure stanneux n'a pas d'action sur lui.

L'acide chlorhydrique sec agit sur une dissolution benzinique du corps

$$C^{12}H^{4}Cl^{2}Az^{2},$$

d'une tout autre manière que l'acide étendu : il y a formation d'un précipité brun, amorphe, insoluble dans la benzine, l'alcool et l'éther; il se décompose lorsqu'on le sèche ou qu'on le lave à l'eau, en prenant une coloration d'un bleu noir, avec production de chlorure d'ammonium (Krause).

L'acide nitrique oxyde le dérivé tétrachloré, en produisant du chloranile, $C^{12}Cl^{4}O^{4}$; il en est de même de l'eau régale.

NITROPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{7}Az^{3}O^{4} = C^{12}H^{7}(AzO^{4})Az^{2}$.
Atom. . . $C^{6}H^{7}Az^{3}O^{2} = C^{6}H^{3}(AzO^{2})(AzH^{2})^{2}$.

Syn. : *Nitrodiamidobenzine*, — *Nitrazophénylamine*, — *Azophénylamine*.

Elle a été découverte par Gottlieb parmi les produits de réduction, au moyen du sulfhydrate d'ammonium, de la dinitraniline dérivée du citraco-dinitranilide[1]. En employant l'étain et l'acide chlorhydrique, la réduction est complète et on obtient la phénylène-triamine.

On fait bouillir la dinitraniline, pendant deux heures environ, avec un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce que les cristaux de cette base soient remplacés par de fines aiguilles rouges ; on lave ces dernières avec un peu d'eau, on les transforme en oxalate ou en chlorhydrate, qu'on purifie par plusieurs cristallisations ; la base étant précipitée par l'ammoniaque, on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

On arrive plus facilement au même résultat en faisant bouillir avec la soude l'acétonitrophénylène-diamine, $(C^{4}H^{2}O^{2})^{2}[C^{12}H^{7}(AzO^{4})Az^{2}]$ (Biedermann et Ledoux).

Elle cristallise en fines et longues aiguilles, réunies par groupes, ou en paillettes d'un rouge clair à l'état sec et à reflets dorés. Elle fond à une tem-

1. *Ann. der Ch. und Ph.*, t. LXXXV, 71.

pérature élevée et paraît susceptible de se volatiliser en grande partie, sans décomposition; chauffée brusquement, elle détone légèrement. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Elle ne se combine qu'avec une seule molécule d'acide, pour former des sels décomposables par l'eau et par l'alcool, qu'on ne peut faire cristalliser qu'en présence d'un excès d'acide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^7Az^3O^4.HCl + H^2O^2,$$

se dépose d'une solution chlorhydrique de la base en aiguilles brun-jaunâtre. A l'évaporation spontanée, il se présente sous forme de grands prismes orthorhombiques, d'un vert brun clair par transparence, avec des reflets brunâtres (Schabus).

Son eau de cristallisation se dégage déjà dans l'air sec; à 100°, une partie de l'acide chlorhydrique disparaît.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^7Az^3O^4.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en prismes brun-rouge, instables.

L'*azotate*,

$$C^{12}H^7Az^3O^4.AzO^6H,$$

se prépare au moyen de l'acide nitrique faible; mais il se dépose en partie altéré. En l'humectant d'eau, puis d'acide azotique dilué, la base se convertit en une bouillie de paillettes anhydres, miroitantes.

Le *sulfate*,

$$(C^{12}H^7Az^3O^4)^2.S^2H^2O^8,$$

est en paillettes jaunâtres, d'un aspect gras, ne donnant pas d'alun avec le sulfate d'alumine.

L'*oxalate*,

$$(C^{12}H^7Az^3O^4)^2.C^4H^2O^8,$$

est en aiguilles jaunes, anhydres, ou en prismes jaune brun, avec des reflets bleus. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Lorsqu'on dissout la base dans un excès d'acide oxalique, qu'on évapore au bain-marie et qu'on chauffe pendant quelque temps le résidu à 100°, on obtient une masse vert-brun, contenant le *nitramidophényl-oximide*,

$$C^4O^4(C^{12}H^7Az^3O^4).$$

qu'une ébullition prolongée transforme en acide *nitramidophényl-oxamique*,

$$C^4O^6(C^{12}H^7Az^3O^4),$$

en atomes

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.AzH.C^6H^3(AzO^2)(AzH^3). \end{array}$$

Cet acide est en petits cristaux grenus, brillants, d'un jaune clair.

Son *sel ammoniacal* est en aiguilles jaunes, peu solubles.

Le *sel de baryum*,

$$C^{16}H^6BaAz^3O^{10} + 3Aq,$$

est un précipité orangé clair, peu soluble dans l'eau bouillante, perdant à 100° son eau de cristallisation.

A 100°, l'acide nitramidophényl-oxamique perd une molécule d'eau, sans changer d'aspect, et se transforme complètement en imide.

Le *platinocyanure*,

$$(C^{12}H^7Az^3O^4)^2.H^2Pt^2Cy^4 + 5Aq,$$

se prépare en ajoutant du chlorhydrate cristallisé dans une solution bouillante de platocyanure de magnésium ; en filtrant et en laissant refroidir, le sel double se dépose, entraînant un peu de base libre. On ne peut pas le purifier par cristallisation, car l'eau le décompose ; mais en additionnant d'un peu d'acide chlorhydrique le liquide chaud, la base libre est retenue et il se dépose, par le refroidissement, des prismes jaune-brun clair, très brillants, de platinocyanure. Ce sel ne perd son eau de cristallisation qu'à 120°.

Nitrodiazophénylène-diamine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ \dots \ C^{12}H^4Az^4O^4. \\ \text{Atom.} \ \dots \ C^6H^4Az^4O^2 = C^6H^3(AzO^2) \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix} Az. \end{cases}$$

Ce dérivé a été préparé par Hofmann en attaquant l'azotate de nitrophénylène-diamine par l'acide azoteux :

$$C^{12}H^7(AzO^4)Az^2 + AzO^4H = 2H^2O^2 + C^{12}H^4Az^4O^4.$$

En faisant passer un courant d'acide azoteux dans une dissolution moyennement concentrée d'azotate, la température s'élève et il se dépose par le refroidissement de larges aiguilles, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Elle cristallise en grosses aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide,

très solubles dans l'alcool et dans l'éther, en donnant des solutions acides. Elle se colore au-dessus de 100°, fond à 211° et se sublime en partie sans altération.

Elle est remarquable par sa stabilité ; l'eau, la potasse, l'acide chlorhydrique bouillant, ne l'altèrent pas ; l'acide azoteux est sans action sur elle.

Elle se dissout dans les alcalis sans les neutraliser ; dans les carbonates alcalins, sans déplacer l'acide carbonique ; elle se comporte vis-à-vis des bases comme un acide monobasique faible.

Le *sel potassique*,

$$C^{12}H^5KAz^4O^4,$$

est en prismes aplatis, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans une lessive de potasse.

Le *sel ammoniacal* est en aiguilles peu solubles. La solution aqueuse précicipite les solutions des métaux lourds ; avec le nitrate d'argent, par exemple, il se fait un précipité blanc, amorphe, détonant légèrement à chaud, ayant pour formule

$$C^{12}H^5AgAz^4O^4.$$

Dinitrophénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6(AzO^4)^2Az^2$.
Atom. . . $C^6H^6(AzO^2)^2Az^2 = C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^2)^2$.

Dérivé préparé par Biedermann et Ledoux en chauffant à 150°, avec de l'ammoniaque alcoolique, la dinitrodiacétylphénylène-diamine.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 294°, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

C'est une base monoacide, qu'une lessive de soude dissout et décompose à l'ébullition en ammoniaque et en isodinitrohydroquinon.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{12}H^6(AzO^4)^2Az^2.HCl.PtCl^2,$$

en atomes

$$[C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^2)^2.HCl]^2.PtCl^4.$$

Bromonitrophénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6Br(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^6H^6BrAz^3O^2 = (AzH^2)^2.C^6H^2Br(AzO^2)$.

$$(AzH^2 : AzO^2 : AzH^2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5.)$$

Corps obtenu par Körner en chauffant à 100-120° avec une solution alcoolique d'ammoniaque, le tribromonitrobenzol, fusible à 93°,5 :

$$(Br : AzO^2 : Br^2 = 1 : 2 : 4 : 5).$$

Aiguilles orangées, peu solubles dans l'alcool, inattaquables par les lessives alcalines, même à chaud.

Elle prend naissance lorsqu'on réduit la nitrosodiméthylaniline (Schraube) ou la nitrodiméthylaniline (Weber) par le zinc et l'acide chlorhydrique.

DIMÉTHYLPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^2(C^{12}H^8Az^2)^2$.
Atom. . . $C^8H^{12}Az^2 = AzH^2.C^6H^4.Az(CH^3)^2$.

Wurster conseille de préparer de la nitrosodiméthylaniline pure et de réduire cette base par la grenaille d'étain et l'acide chlorhydrique; le sel double d'étain est ensuite décomposé par une lessive de soude chaude. La base se sépare sous forme d'une couche huileuse, brunâtre; on la reprend par la benzine ou par l'éther, on la dessèche et on recueille ce qui passe à 250-257°. A cette température, il passe un liquide huileux, qui se concrète immédiatement en y laissant tomber quelques parcelles de la base solide. On purifie le produit par plusieurs cristallisations dans la benzine ou dans l'essence de pétrole.

Elle est incolore, fusible à 41° ; elle bout sans décomposition à 257°; mais si on la distille à l'air, elle jaunit ; aussi convient-il de faire cette opération dans un courant d'hydrogène.

Saturées à chaud, ses solutions l'abandonnent, par le refroidissement, en longues aiguilles, parfaitement blanches. A l'évaporation, l'essence de pétrole la laisse déposer en prismes gros et courts. Lorsqu'on la fond, elle reste longtemps en surfusion, mais une trace de la base solide détermine immédiatement la solidification.

Elle est soluble dans l'eau froide, dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, moins facilement dans l'éther et l'essence de pétrole.

Chauffée à 180° dans un courant d'acide chlorhydrique, elle fournit du chloroforme et de la p-phénylène-diamine; avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, elle engendre du quinon (W.).

Sous l'influence des agents oxydants, les solutés de diméthyl-p-phénylène-diamine prennent une magnifique coloration rouge, qui est détruite par l'acide sulfureux, les acides minéraux énergiques et les alcalis ; mais la coloration reparaît après la neutralisation.

Suivant Wurster et Kock, trois matières colorantes prennent naissance dans les circonstances suivantes :

1° *Une matière colorante bleue*,

$$C^{32}H^{18}Az^4S^2.HCl,$$

obtenue en traitant une solution de chlorhydrate de la base, additionnée d'hydrogène sulfuré, par le perchlorure de fer :

$$2C^{16}H^{12}Az^2 + H^2S^2 + 4O^2 = 4H^2O^2 + C^{32}H^{18}Az^4S^2.$$

On précipite la matière colorante par une solution de chlorure de zinc.

Lamelles bleues retenant de l'eau de cristallisation, très solubles dans l'eau et dans l'alcool ; les solutions sont décolorées par l'hydrogène sulfuré et les sulfites alcalins ; mais les oxydants fusibles font reparaître la coloration ; elles donnent des précipités colorés avec le chlorure de zinc et le sublimé.

2° *Matière colorante rouge*,

$$C^{32}H^{18}Az^4S^8.2(HCl.ZnCl) + 3H^2O^2,$$

obtenue comme la précédente par Kock, mais en employant du perchlorure de fer concentré :

$$2C^{16}H^{12}Az^2 + 4H^2S^2 + 7O^2 = 7H^2O^2 + C^{32}H^{18}Az^4S^8.$$

Petites lamelles ou aiguilles brillantes, vertes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le soluté est décoloré par les alcalis, et l'acide chlorhydrique ne reproduit pas la coloration.

3° *Matière colorante rouge*,

$$C^{16}H^{11}BrAz^2,$$

en atomes

$$C^8H^{11}BrAz^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ Az(CH^3) \end{matrix} \right\rangle CH^2.HBr.$$

obtenue par Wurster et Sendtner en faisant réagir sur la base une solution acétique de brome. Il se produit un précipité vert, cristallin, qui se dissout dans l'eau et dans l'alcool avec une belle coloration rouge. On l'obtient en beaux cristaux, fusibles à 146°, en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Traitée par l'ammoniaque, par une lessive de soude, par les agents réducteurs, elle reproduit son générateur. Elle ne paraît pas susceptible de former de combinaison avec l'anhydride acétique.

Matière colorante dérivée de la p-phénylène-diamine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{48}H^{20}Az^6S^4. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{24}H^{20}Az^6S^2. \end{cases}$$

Une matière colorante, à l'état de chlorhydrate, a été observée par Lauth en traitant successivement une solution de chlorhydrate de p-phénylène-diamine

par l'hydrogène sulfuré et le perchlorure de fer, alors que l'*ortho* et la *méta* phénylène-diamines ne fournissent rien de semblable.

Suivant Kock, la réaction qui donne naissance à cette matière colorante est la suivante :

$$4C^{12}H^8Az^2 + 2S^2H^2 + 5O^2 = 5H^2O^2 + 2AzH^3 + C^{48}H^{20}Az^6S^4.$$

Elle se présente sous forme de cristaux verdâtres, solubles dans l'eau et dans l'alcool, avec une coloration violette. Le soluté est décoloré par les agents réducteurs, comme l'hydrogène sulfuré, l'hyposulfite de sodium. Les oxydants faibles font reparaître la couleur, tandis que les agents énergiques la détruisent complètement.

Les acides, les alcalis et les sels précipitent la matière colorante ; le précipité formé par les acides se dissout dans un excès de réactif, en produisant une solution bleue.

La base libre, obtenue en précipitant une solution aqueuse de chlorhydrate par l'ammoniaque, est sous forme de petites lamelles brunes, qui ne retiennent pas d'eau de cristallisation. Desséchée à 100°, elle fournit des nombres qui conduisent à la formule $C^{24}H^{10}Az^3S^2$, formule qui a été doublée par Kock, d'après des considérations théoriques.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{48}H^{20}Az^6S^2.2HCl + 4H^2O^2,$$

est en cristaux brillants, colorés, dont l'éclat rappelle les élytres des cantharides. Il se dissout assez facilement dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration violette ; la solution est décolorée par les agents réducteurs.

Kock a décrit plusieurs autres combinaisons :

Un *chlorozincate*, $C^{48}H^{20}Az^6S^4.2HCl + Zn^2Cl^2 + H^2O^2$;

Un *chloromercurate*, $C^{48}H^{20}Az^6S^4.2HCl + Hg^2Cl^2$;

Un *azotate*, $C^{48}H^{20}Az^6S^4.2AzO^6H + 4H^2O^2$;

Un *sulfate*, $C^{48}H^{20}Az^6S^4.S^2H^2O^8 + H^2O^2$;

Un *oxalate*, $C^{48}H^{20}Az^6S^4.C^4H^6O^8 + 4H^2O^2$;

Un *dérivé acétylé*, $(C^4H^2O^2)^2C^{48}H^{20}Az^6S^4$, en atomes

$$C^{28}H^{24}Az^6S^2O^2 = C^{24}H^{18}(C^2H^3O)Az^6S^2.$$

corps incolores qu'on prépare au moyen de la base et de l'anhydride acétique, additionné d'acétate de sodium. Il est très soluble dans l'eau bouillante.

TRIMÉTHYL-P-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{14}Az^2 = (C^2H^2)^3(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^9H^{14}Az^2 = Az(CH^3)^2.C^6H^4.AzH(CH^3)$.

Wurster et Schobig ont obtenu cette base en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la nitrosamine correspondante (Voy. plus bas).

C'est un liquide huileux, peu soluble dans l'eau, qui bout à 265° sans décomposition et qui se colore à l'air en rouge violet.

Soumis à l'action des oxydants, ses sels prennent une belle coloration rouge.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{18}H^{14}Az^2),$$

se prépare au moyen de l'anhydride acétique.

Il cristallise tantôt en beaux prismes, tantôt en longues aiguilles, qui retiennent de l'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'essence de pétrole. Il fond à 95° (W. et S.).

Nitrotriméthyl-p-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az^3O^2 = C^{18}H^{13}(AzO^2)Az^2.$
Atom. . . $C^9H^{13}Az^3O = Az(CH^3)^2.C^6H^4.Az(CH^3)(AzO).$

Obtenue par Wurster et Schobig en faisant réagir le nitrite de sodium sur trois molécules de tétraméthylphénylène-diamine, en solution acétique.

Elle cristallise en lamelles verdâtres, fusibles à 98-99°, très solubles dans la benzine, le chloroforme et l'éther, peu solubles dans la ligroïne; elle est également soluble dans les acides. Elle donne la réaction des corps nitrosés de Liebermann. Elle dégage de l'azote lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique.

Nitrosonitrotriméthyl-p-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^4O^6 = C^{18}H^{12}(AzO^2)(AzO^4)Az^2.$
Atom. . . $C^9H^{12}Az^4O^3 = Az(CH^3)^2.C^6H^3(AzO^2).Az(CH^3AzO).$

Se prépare comme le corps précédent, mais en présence d'un excès de nitrite de sodium, ou en traitant par ce réactif la nitrosamine elle-même. Elle cristallise en longues aiguilles orangées, fusibles à 87°, solubles dans la benzine et la ligroine, insolubles dans l'eau. A l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, elle dégage de l'azote et fournit un liquide huileux, probablement la nitrotriméthyl-p-phénylène-diamine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{12}Az^4O^6.HCl,$$

est cristallisable.

Le *chloroplatinate* est également un sel bien défini, ayant pour formule

$$C^{18}H^{12}Az^4O^6.HCl.PtCl^2.$$

L'*amido-triméthylphénylène-diamine*,

$$C^{18}H^{15}(AzH^2)Az^2,$$

prend naissance lorsqu'on réduit la base précédente par l'étain et l'acide chlorhydrique. Elle cristallise en petites aiguilles, qui fondent à 90° et qui entrent en ébullition à 294°.

Le *chlorostannite* a pour formule

$$C^{18}H^{15}Az^3.2HCl.Sn^2Cl^2.$$

Le *dérivé acétylé*,

$$(C^4H^2O^2)^2(C^{18}H^{15}Az^3),$$

fond à 184°.

TÉTRAMÉTHYL-P-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{16}Az^2 = (C^2H^2)^4(C^{12}H^8Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{16}Az^2 = Az(CH^3)^2.C^6H^4(CH^3)^2$.

Lorsqu'on fait bouillir la diméthylphénylène-diamine avec de la soude et un excès d'iodure de méthyle, on obtient un mélange de deux iodures, ayant pour formules

$$C^{12}H^4(C^2H^3)^4Az^2.HI \text{ et } C^{12}H^4Az^2(C^2H^3)^5I.$$

Pour avoir un produit pur, on chauffe 10 parties de diamine avec 8 parties d'acide chlorhydrique et autant d'esprit de bois, à 170-180°, puis à 240°; on lave le produit de la réaction d'abord à la soude, ensuite à l'eau, et on le distille.

La base tétraméthylée cristallise en lamelles blanches, brillantes, fusibles à 51°, bouillant à 260°. Elle est assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. La solution aqueuse se colore lentement à l'air en bleu violacé, plus rapidement sous l'influence des oxydants.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{16}Az^2.2HCl,$$

est en petits cristaux incolores.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{16}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est une poudre cristalline jaune.

L'*iodométhylate*,

$$C^{20}H^{16}Az^2.C^2H^3I,$$

se présente sous forme d'aiguilles argentines, qui ne fondent pas encore à 270°.

Le *sulfate*,

$$C^{20}H^{16}Az^2.2S^2H^2O^8,$$

cristallise en lamelles.

Lorsqu'on fait réagir un excès de ferricyanure de potassium sur une solution du sulfate, il se produit une matière colorante bleue, qui possède les caractères suivants :

Elle se dissout dans l'eau avec une coloration bleu-foncé; mais l'addition du sel marin fait disparaître la coloration. Elle ne paraît différer de son générateur que par deux équivalents d'hydrogène en moins :

$$C^{20}H^{16}Az^2 + Cy^{12}Fe^4H^6 = C^{20}H^{14}Az^2.H^4Fe^4Cy^6 + H^4Fe^2Cy^6.$$

Elle est de nature basique et son ferrocyanure, traité par une lessive de soude, est décomposé, la base colorée étant mise en liberté.

En traitant par le brome une solution acétique de tétraméthyl-p-phénylène-diamine, on obtient des aiguilles microscopiques, brillantes, à reflets métalliques, se dissolvant dans l'eau avec une coloration bleue.

L'*iodure de pentaméthylène-diamine*,

$$C^{20}H^{16}Az^2C^2H^3I,$$

en atomes

$$C^{11}H^{19}Az^2I = C^6H^4.Az^2(CH^3)^5I,$$

s'obtient en attaquant la tétraméthylène-diamine par l'iodure de méthyle.

Lamelles incolores, qui ne fondent pas encore à 270°.

L'*iodure d'hexaméthylphénylène-diamine*,

$$C^{24}H^{22}Az^2I^2,$$

en atomes

$$C^{12}H^{22}Az^2I^2 = C^6H^4.Az^2(CH^3)^6I^2,$$

a été préparé par Hofmann en traitant la phénylène-diamine par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent.

DIÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLÈNE-TÉTRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{20}Az^4$.
Atom. . . $C^{16}H^{20}Az^4 = C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} Az(C^6H^4.AzH^2) \\ Az(C^6H^4.AzH^2) \end{matrix} \right\rangle C^2H^4$.

On réduit la dinitrosodiéthylène-diphényldiamine, à une douce chaleur, par

l'étain et l'acide chlorhydrique, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, on concentre un peu la solution filtrée et on la neutralise par l'ammoniaque.

La base libre est en petites tables brillantes, fusibles à 221°. Elle est peu solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine; ses solutés se colorent en rose à l'air.

Elle donne avec les acides des sels dont les solutions se colorent en violet par le perchlorure de fer (Morley).

AMIDODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{12}H^{12}Az^2 = AzH^2.C^6H^4.AzH(C^6H^5)$.

Elle a été obtenue par Nietzki et Witt en réduisant la mononitrodiphénylamine, le phénylamidobenzol ou l'acide diphénylamidobenzol sulfoné par l'acide acétique et la poudre de zinc. Elle est d'ailleurs identique avec la base que Witt a retirée de *la tropéoline*, dérivée du phénylamido-azobenzol. On épuise par l'eau le produit de la réaction, on sature la solution par un alcali et on agite avec de l'éther.

Le *sulfate*,

$$C^{24}H^{12}Az^2.S^2H^2O^8,$$

en atomes

$$[AzH^2.C^6H^4.AzH(C^6H^5)]^2SO^4H^2),$$

est en lamelles argentées, qui verdissent lentement à l'air.

La base libre, isolée en ajoutant de l'ammoniaque à une solution bouillante du sulfate, se dépose sous forme de lamelles brillantes, fusibles à 61°.

Le *dérivé acétylé*, l'*acétylamidodiphénylamine*,

$$C^{28}H^{14}Az^2O^2 = C^4H^2O^2(C^{24}H^{12}Az^2),$$

se prépare en traitant la base par l'anhydride acétique. Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles ou en lamelles, fusibles à 158°.

Traités par le chlorure ferrique, les sels d'amidodiphénylamine se colorent en rouge, puis en vert; avec des solutions concentrées, il se fait un précipité vert, analogue au noir d'aniline. L'oxydation est-elle plus profonde, on obtient du quinon (N. et W.).

DIAMIDODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{13}Az^3$.
Atom. . . $C^{12}H^{13}Az^3 = AzH(C^6H^4.AzH^2)^2$.

Les agents réducteurs transforment d'abord le noir d'aniline en un leuco-

dérivé; mais si on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ou si on l'attaque par l'acide iodhydrique et le phosphore, il se décompose. Il se forme une résine insoluble et la solution, rendue alcaline, cède à l'éther deux bases, qu'on peut séparer en passant par leurs sulfates, qui sont également solubles. Le moins soluble cristallise, par le refroidissement de la solution aqueuse bouillante, en longues aiguilles soyeuses, tandis qu'il reste dans les eaux mères du sulfate de β-phénylène-diamine.

Le premier sulfate, qui a pour formule

$$C^{24}H^{13}Az^{3}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

donne une solution que le chlorure ferrique, l'acide chromique, etc., colorent en vert foncé; à chaud, cette coloration disparaît et on perçoit l'odeur du quinon.

La base libre cristallise dans l'eau bouillante en petits prismes plumeux, incolores, fusibles à 158°, se colorant en rouge à l'air. On l'obtient encore en réduisant la dinitrophénylamine jaune par l'étain et l'acide acétique (W. et N.).

Le nitrite d'éthyle la transforme en diphénylamine.

Le *sulfate*, chauffé à 120°, est anhydre. Il est en longues aiguilles, fort peu solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{24}H^{13}Az^{3}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Le *dérivé acétylé*,

$$(C^{4}H^{2}O^{2})^{2}(C^{24}H^{13}Az^{3}),$$

en atomes

$$C^{16}H^{17}Az^{3}O^{2} = AzH(C^{6}H^{4}.AzH\ C^{2}H^{3}O)^{2},$$

cristallise en faisceaux aiguillés, incolores, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fondant à 239°.

Le *diazodérivé*,

$$C^{24}H^{7}Az^{5},$$

se prépare à l'état de sulfate en traitant le sulfate de la base par l'acide azoteux. Ce sulfate est soluble dans l'eau et le soluté est précipitable par l'alcool éthéré.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{7}Az^{5}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

se précipite sous forme d'aiguilles jaunes, déliées.

Traité par l'alcool bouillant, ce dérivé diazoïque se transforme en diamidodiphénylamine; à l'oxydation, il engendre du quinon.

La *dinitrodiphénylamine rouge* fournit par réduction une base imidée, isomérique avec la précédente, qui n'a été encore obtenue que sous forme d'une huile épaisse. Ses sels sont très solubles, difficilement cristallisables.

Le *dérivé acétylé*,

$$(C^4H^2O^2)^2(C^{24}H^{13}Az^3),$$

cristallise dans l'alcool faible en aiguilles rougeâtres, fusibles à 203°. Saponifié par l'acide chlorhydrique concentré, il fournit le chlorhydrate de la base en cristaux qui ne s'altèrent pas à l'air, comme le sel obtenu directement avec le produit de réduction de la dinitrodiphénylamine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{13}Az^3.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau bouillante (N. et W.).

Diformylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^8Az^2O^4 = (C^2O^2)^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^6H^4(AzH.CHO)^2$.

Dérivé obtenu par Wundt en chauffant la diamine avec de l'acide formique pur. Il se dégage beaucoup d'oxyde de carbone et on obtient finalement une masse amorphe, fondant à 203,5-204°.

Diacétylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{12}Az^2O^4 = (C^4H^2O^2)^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^{12}Az^2O^2 = C^6H^4(AzH.C^2H^3O)^2$.

Obtenue en traitant à chaud la diamine par l'acide acétique. Elle cristallise en fins octaèdres quadratiques, fondant au-dessus de 195°, assez solubles dans l'acide acétique.

Diacétylnitrophénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{11}Az^3O^8 = C^{20}H^{11}(AzO^4)Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{10}H^{11}Az^3O^4 = C^6H^3(AzO^2)(AzH.C^2H^3O)^2$.

Se prépare en nitrant le corps précédent par l'acide nitrique, en présence de l'acide acétique.

Elle fond à 184°. A chaud, elle est dédoublée par une lessive de soude en acide acétique et nitrophénylène-diamine (Biedermann et Ledoux).

Diacétyldinitrophénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}Az^4O^{12} = C^{20}H^{10}(AzO^4)^2Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{10}H^{10}Az^4O^6 = C^6H^2(AzO^2)^2(AzH.C^2H^3O)^2$.

Se prépare comme la précédente, mais en opérant à chaud, avec des solutions concentrées.

Cristaux jaunes, fusibles à 258°, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, saponifiés par les alcalis, avec régénération de dinitrodiphénylamine.

Diméthylacétylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{14}Az^2O^2 = C^4H^2O^2[(C^2H^2)^2(C^{12}H^8Az^2)]$.
Atom. . . $C^{10}H^{14}Az^2O = (CH^3)^2Az.C^6H^4.AzH(C^2H^3O)$.

Obtenue par Wurster en chauffant la diméthylphénylène-diamine avec de l'acide acétique. Elle fond à 130°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante.

Benzoylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^2O^2 = C^{14}H^4O^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^2O = AzH^2.C^6H^4.AzH(C^7H^5O)$.

Préparée par Hübner en réduisant le benzoyl-p-nitranilide par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Elle cristallise en lamelles incolores, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et le chloroforme, fusibles à 125-128°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{12}Az^2O^2.HCl,$$

cristallise en aiguilles nacrées, peu solubles dans l'eau chaude.

Le *sulfate*,

$$C^{26}H^{12}Az^2O^2)^2.S^2H^2O^8,$$

est en aiguilles peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante

La *benzoylbromophénylène-diamine*,

$$C^{26}H^{11}BrAz^2O^2,$$

en atomes

$$AzH^2.C^6H^3Br.AzH(C^7H^5O),$$

est un produit de réduction du p-nitro-o-bromobenzanilide. Elle cristallise en lamelles incolores, fusibles à 205° (Hübner).

Phénylbenzoylphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{16}Az^2O^2 = C^{12}H^4[C^{14}H^4O^2(C^{12}H^8Az^2)]$.
Atom. . . $C^{19}H^{16}Az^2O = Az(C^6H^5)(C^7H^5O).C^6H^4.AzH^2$.

Aiguilles rougeâtres, obtenues par Lellmann en réduisant par l'étain et l'acide acétique la benzoylmononitro-diphénylamine.

Phtalyl-p-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{10}Az^2O^4 = C^{16}H^2O^4(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{10}Az^2O^2 = C^6H^4 \langle {CO.AzH \atop CO.AzH} \rangle C^6H^4$.

On chauffe des quantités équimoléculaires d'anhydride phtalique et de p-phénylène-diamine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau; la masse fondue est lavée à l'eau bouillante, puis traitée par l'alcool bouillant, ensuite par l'acide acétique. L'alcool dissout la base amidée, tandis que l'acide s'empare d'un autre dérivé, la diphtalyl-p-phénylène-diamine.

La mono-phtalyl-p-phénylène-diamine se dépose dans l'alcool sous forme d'une poudre cristalline grisâtre, fusible à 182°. L'acide chlorhydrique dilué la dédouble en diphtalyl-p-phénylène-diamine, en acide phtalique et une base répondant à la formule

$$C^{68}H^{28}Az^6O^8.$$

La *diphtalyl-p-phénylène-diamine*,

$$2C^{16}H^2O^4(C^{12}H^8Az^2),$$

cristallise dans l'acide acétique en cristaux durs, brillants, fusibles à 295°.

La *m-phénylène-diamine* engendre, avec l'anhydride phtalique, des dérivés analogues aux précédents :

1° *Une monophtalyl-m-phénylène-diamine*, corps cristallisant en petits mamelons bruns, fusibles à 178°.

2° *Une diphtalyl-m-phénylène-diamine*, corps sublimable, fusible à 252°.

Acide diméthyl-phénylène-diamine sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^2.S^2O^6 = (C^2H^2)^2(C^{12}H^8Az^2).S^2O^6$.
Atom. . . $C^8H^{12}Az^2.SO^3 = Az(CH^3)^2.C^6H^3(AzH^2).SO^3H$.

Obtenu par Micher et Walder en réduisant l'acide dinitrodiméthylaniline sulfonique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Il cristallise en grands rhomboèdres, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

Les sels de baryum et de calcium sont cristallisés.

Dibenzylidène-p-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{16}Az^2 = (C^{14}H^4)^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{20}H^{16}Az^2 = C^6H^4.Az^2(CH.C^6H^5)^2$.

On chauffe, vers 120°, une molécule de phénylène-diamine avec 2 molécules de benzaldéhyde.

Elle cristallise dans l'alcool en tables qui fondent à 138-140°. L'acide chlorhydrique étendu la dédouble à chaud en ses générateurs.

DÉRIVÉS NON CLASSÉS.

β-*dinitrophénylène-diamine.*

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^6Az^4O^8 = C^{12}H^6(AzO^4)^2Az^2$.
Atom. . . $C^6H^6Az^4O^4 = C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^2)^2$.

Clemm a vu qu'en réduisant le picramide par le sulfhydrate d'ammoniaque, il y a formation d'une matière rouge. Cette dernière a été obtenue à l'état de pureté par Norton et Elliot et décrite sous le nom de β-*dinitrophénylène-diamine*, afin de la distinguer de celle de Biedermann et Ledoux, avec laquelle elle est isomère.

Pour la préparer, on sursature d'hydrogène sulfuré une dissolution alcoolique d'ammoniaque, tenant du picramide en suspension; ce dernier se dissout et le corps rouge se précipite peu à peu. La réaction est plus rapide lorsqu'on chauffe en tubes scellés, à 130°, l'amide avec une solution alcoolique de sulfure ammoniaque. On reprend le produit par l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque et on fait cristalliser dans l'alcool faible.

La β-dinitrophénylène-diamine cristallise dans l'alcool en fines aiguilles rouges, fusibles à 210-211°, peu solubles dans l'eau bouillante.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^6Az^4O^8.HCl,$$

se sépare sous forme d'aiguilles jaunes lorsqu'on chauffe la base avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il se décompose déjà vers 50° et l'eau détermine sa dissociation.

Le *dérivé acétylé*,

$$(C^4H^2O^2)^2.C^{12}H^6Az^4O^8,$$

en atomes

$$C^{10}H^{10}Az^4O^4 = C^6H^2(AzO^2)^2(AzH.C^2H^3O)^2,$$

se prépare au moyen de la base et du chlorure acétique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune serin, fusibles à 245-246°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther acétique, inattaquable par la potasse bouillante. Il reproduit ses générateurs sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique (E. et N.).

Bromodinitrophénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5BrAz^4O^8$.
Atom. . . $C^6H^5BrAz^4O^4 = C^6HBr(AzO^2)^2(AzH^2)^2$.

Résulte de l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la dinitro-(α-)tribromobenzine, fusible à 135°,5 (Körner).

Elle cristallise en lamelles couleur chamois, à peine solubles dans l'alcool et dans l'éther. L'ammoniaque la décompose aisément; la potasse à froid la dédouble en ammoniaque et sans doute en bromodinitroamidophénol.

Triphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{12}Az^2 = Az^2(C^6H^4)^3$.

On chauffe à 230°, dans des tubes scellés, un mélange de 2 molécules d'aniline avec une molécule de nitrobenzine, saturé de gaz chlorhydrique. Il se fait dans les tubes une laque bleue qu'on traite par la potasse, puis par la vapeur d'eau surchauffée; on la dissout dans l'alcool, additionné d'acide acétique, et on précipite de nouveau par la potasse.

Elle se forme d'après l'équation suivante :

$$2C^{12}H^4(AzH^3) + C^{12}H^5(AzO^4) = 2H^2O^2 + AzH^3 + C^{36}H^{12}Az^2.$$

On arrive au même résultat en faisant réagir des quantités équivalentes de diphénylamine et de nitrobenzine. On effectue la réaction à 230° sur un mélange saturé de gaz chlorhydrique.

La formation de la triphénylène-diamine paraît précédée d'un produit intermédiaire, présentant la composition de la violaniline de Girard et Laire, et du bleu d'azodiphényle d'Hofmann. D'ailleurs, le bleu d'azodiphényle donne de la triphénylène-diamine lorsqu'on le sature d'acide chlorhydrique sec et qu'on chauffe à 215° : il se forme aussitôt du sel ammoniac.

La triphénylène-diamine se dissout dans l'acide sulfurique concentré et le soluté est d'un beau bleu.

Le *chlorhydrate* a pour formule $C^{36}H^{12}Az^{2}.HCl$ (Dechend et Wichelhaus).

IV. Kétine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{8}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{6}H^{8}Az^{2} = Az \begin{matrix} \diagup C(CH^{3}).C(CH^{3}) \diagdown \\ \diagdown\diagdown CH \quad\quad CH \diagup\diagup \end{matrix} Az$ (?).

La réduction des nitroso-acétones par l'amalgame de sodium, ou par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit une série de bases non oxygénées, distillables, donnant avec l'eau des hydrates cristallisés, et répondant à la formule générale

$$C^{2n}H^{2n-4}Az^{2}.$$

V. Meyer et P. Treadwell donnent à ces bases le nom de *kétines.*

Chauffé à 140° avec de l'acide chlorhydrique dilué, le nitroso-acétone donne de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'ammoniaque :

$$C^{6}H^{5}(AzO^{2})O^{2} + 2H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{2}H^{2}O^{4} + C^{4}H^{4}O^{4}.$$

La molécule est donc détruite. L'hydrogène naissant agite tout autrement.

On réduit le dérivé nitrosé, en solution très étendue et par petites portions, par l'étain et l'acide chlorhydrique, en ayant soin de refroidir; on élimine l'étain et on concentre, jusqu'à ce que la solution commence à se colorer; on ajoute alors de la soude et on épuise par l'éther. Ce dernier fournit à l'évaporation un résidu huileux, que l'acide chlorhydrique et le chlorure platinique transforment en un chloroplatinate,

$$C^{12}H^{8}Az^{2}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

cristallisant en lamelles d'un jaune d'or, fort peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.

La base libre est difficile à préparer à l'état de pureté, car elle se décompose partiellement à la distillation. C'est un liquide huileux, bouillant vers 175° (Treadwell et Steiger).

Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{6}H^{5}(AzO^{2})O^{2} + 3H^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{8}Az^{2}.$$

Diméthylkétine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^2 = (C^2H^2)^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^8H^{12}Az^2 = Az \begin{matrix} \diagup C(CH^3).(CH^3)C \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown C(CH^3).(CH^3)C \diagup\!\!\diagup \end{matrix} Az$.

On l'obtient en réduisant le nitroso-méthylacétone par l'étain et l'acide chlorhydrique. On traite le soluté par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on évapore, on sursature le résidu par la potasse et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Elle est en cristaux bien définis, fusibles à 87°. Elle forme avec l'eau un hydrate, qui cristallise en belles aiguilles.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{16}H^{12}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Diéthylkétine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{16}Az^2 = (C^4H^4)^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^{16}Az^2$.

Elle se prépare, comme la précédente, au moyen du nitroso-éthylacétone.

Elle est en cristaux blancs, fusibles à 42°,5, sublimables sans décomposition, constituant un hydrate de diéthylkétine.

Cet hydrate, dans un air sec, perd de l'eau en laissant la base sous forme d'une huile mobile, incolore, bouillant à 215-217°.

Le *chlorhydrate* donne avec le chlorure platinique un *chloroplatinate* bien cristallisé, ayant pour formule,

$$C^{20}H^{16}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

L'iodure d'éthyle, l'iodure de méthyle, l'anhydride acétique, l'acide iodhydrique, en présence du phosphore, n'ont pas d'action sur elle.

Avec le brome, en solution acétique, elle donne un produit d'addition cristallisé, très instable,

$$C^{20}H^{16}Az^2Br^2.$$

La diéthylkétine se combine au nitrate d'argent pour former un corps cristallisé, répondant à la formule

$$C^{20}H^{16}Az^2.AzO^6Ag.$$

Ce corps est peu stable, car il noircit à la lumière et l'eau le décompose à l'ébullition.

Treadwell attribue à la base la formule atomique suivante :

$$\begin{array}{c} \qquad\quad Az \\ \qquad\quad / \quad \backslash\backslash \\ CH^3 . C - C - C^2H^5 \\ \qquad | \\ CH^3 . C . C . C^2H^5 \\ \qquad\quad \backslash \quad // \\ \qquad\quad Az \end{array}$$

Dipropylkétine.

Formules { Équiv. . $C^{24}H^{20}Az^2 = (C^6H^6)^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{12}H^{20}Az$.

On réduit le nitroso-propylacétone par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on enlève l'étain, on sursature par la potasse, on épuise par de l'éther et on distille ce dernier.

La propylkétine passe, vers 250°, sous forme d'un liquide huileux, incolore, à odeur narcotique, brunissant rapidement à l'air. Elle est peu soluble dans l'eau et ne paraît pas susceptible de former un hydrate cristallisé.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{24}H^{20}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Avec l'azotate d'argent, elle engendre une combinaison cristalline, ayant pour formule

$$C^{24}H^{20}Az^2.AzO^6Ag + H^2O^2.$$

Ce dérivé brunit à l'air et l'eau le décompose à l'ébullition.

Traitée par le brome, en solution acétique, la base fournit un produit d'addition cristallisé, jaune, très instable (T.).

Acide kétine-dicarbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^8Az^2O^8 + 2H^2O^2$.
Atom. . . $C^8H^8Az^2O^4 + 2H^2O = \begin{array}{c} \quad Az \\ \quad / \quad \backslash\backslash \\ CH^3 . C . C . CO^2H \\ CH^3 . C . C . CO^2H \\ \quad \backslash \quad // \\ \quad Az \end{array}$ (?).

On prend pour point de départ le nitroacétate d'éthyle, qu'on obtient en traitant une dissolution alcaline par le nitrite de sodium.

A un mélange d'acide chlorhydrique et d'étain, ou de chlorure d'étain, on ajoute par petites portions le dérivé nitrosé ; après quelques heures, on traite

par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on neutralise par la soude, on évapore et on reprend le résidu par l'éther de pétrole. A la distillation, ce dernier abandonne une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool, précipitation par l'eau et cristallisations dans l'eau bouillante. Le corps ainsi obtenu est l'éther éthylique de l'acide kétine-dicarbonique.

Cet éther, qui cristallise en aiguilles solubles dans l'alcool et dans l'éther, fond à 85°,5 et bout sans décomposition à 315-317°. Soumis pendant quelques minutes à l'ébullition, avec une lessive alcaline, il se dédouble en alcool éthylique et en un sel de potassium qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne l'acide kétine-dicarbonique,

$$2C^4H^4[C^8H^5(AzO^2)O^6] + 3H^2 = 4H^2O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}(C^{16}H^8Az^2O^8).$$

Cet acide est en cristaux cubiques, brillants, qui fondent à 200-201°, mais en se décomposant. Il est à peine soluble dans l'éther, la ligroïne et la benzine, assez soluble dans le chloroforme, l'eau bouillante, le toluène, très soluble dans l'alcool et l'acétone.

Le *sel de baryum*,

$$C^{16}H^6Ba^2Az^2O^8 + 3H^2O^2,$$

est cristallisé.

Il en est de même des *sels de potassium*, *d'ammonium*, *de plomb*, *de cobalt*, tandis que les sels *ferrique* et *cuivrique* sont amorphes.

Le *sel d'argent*,

$$C^{16}H^6Ag^2Az^2O^8,$$

est un précipité jaunâtre.

L'*éther éthylique* paraît susceptible de s'unir à l'acide chlorhydrique, pour engendrer un composé ayant pour formule

$$C^{24}H^{16}Az^2O^8 + 2HCl.$$

Maintenu pendant quelque temps en fusion, l'acide kétine-carbonique perd deux molécules d'acide carbonique et laisse comme résidu un liquide huileux, basique, que l'acide chlorhydrique et le chlorure platinique transforment en un chloroplatinate, qui paraît identique avec le chloroplatinate de kétine.

II

BASES $C^{14}H^{10}Az^2$.

I. Orthotoluylène-diamine.

Formules $\left\{ \begin{array}{lll} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^{10}Az^2 = C^{14}H^4(AzH^3)(AzH^3). \\ \text{Atom.} \ldots & C^7H^{10}Az^2 = CH^3.C^6H^3(AzH^2)^2. \end{array} \right.$

$(CH^3 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 3 : 4)$.

Syn. : *O-crésylène-diamine, — β-crésylène-diamine.*

On l'obtient par réduction de la m-nitro-p-toluidine par l'étain et l'acide chlorhydrique (Beilstein et Kuhlberg) ; ou encore, en réduisant la m-nitro-p-trichloracétoluidine (Friederici).

Le produit de la réduction est débarrassé de l'étain par l'hydrogène sulfuré, puis la solution est évaporée à siccité ; on ajoute de la chaux et on distille.

Elle cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 88°,5, bouillant à 265°. Elle est assez soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante ; la solution aqueuse s'altère rapidement et prend à l'air une coloration brune.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2.2HCl,$$

cristallise en aiguilles (Hübner) ; il est très soluble dans l'eau.

Le *sulfate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2.S^2H^2O^8 + 3Aq,$$

cristalllise en lamelles nacrées. 100 parties d'eau en prennent 9 parties 29, à la température de 19°5.

BENZOYLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules $\left\{ \begin{array}{lll} \text{Équiv.} \ldots & C^{28}H^{14}Az^2O^2 = C^{14}H^4O^2(C^{14}H^{10}Az^2). \\ \text{Atom.} \ldots & C^{14}H^{14}Az^2O = AzH(C^7H^5O).C^6H^3(AzH^2).CH^3. \end{array} \right.$

$(CH^3 : AzH^2 : AzH = 1 : 3 : 4)$.

Obtenue par Hübner en attaquant par le zinc et l'acide chlorhydrique le benzoyl-m-nitro-p-toluide.

Corps cristallin, fusible à 193-194°, qui donne à la distillation avec l'eau la benzényltoluylène-amidine.

La *dibenzoyltoluylène-diamine*,

$$C^{42}H^{18}Az^2O^4,$$

en atomes

$$C^{21}H^{18}Az^2O^2 = (AzH.C^7H^5O)^2.C^6H^3.C4^3,$$

se prépare en chauffant le monodérivé avec du chlorure de benzoyle (Hübner).

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles qui fondent à 260-261°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique.

O-chlorobenzoyltoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}ClAz^2O^2 = C^{14}H^5ClO^2(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}ClAz^2O = C^7H^4ClO.AzH.C^6H^3(CH^3).AzH^2$.

On la prépare au moyen du chlorobenzoyl-m-nitro-p-toluide, qu'on réduit par l'étain et l'acide acétique, préalablement saturé de gaz chlorhydrique.

Elle cristallise en beaux cristaux incolores, très solubles dans l'alcool, fondant à 153° (Schreib).

Le *chlorhydrate* et l'*azotate* sont cristallisés.

Le *dérivé benzoylé*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{28}H^{13}ClAz^2O^2),$$

en atomes

$$C^{21}H^{17}ClAz^2O^2 = C^7H^4ClO.AzH.(C^6H^3.CH^3).AzH(C^7H^5O),$$

se forme au moyen de la base et du chlorure de benzoyle. Il est en aiguilles incolores, fusibles à 178°, peu solubles dans l'alcool.

Benzoylnitrotoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}Az^3O^6$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Az^3O^3 = AzH(C^7H^5O).C^6H^2(AzO^2).(AzH^2).CH^3$.

$$(CH^3 : AzO^2 : AzH(C^7H^5O) : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 5).$$

Produit de réduction, par le sulfure d'ammonium, du benzoyl-m-dinitro-p-toluide. Il cristallise dans l'eau en aiguilles rouges, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 137-139° (Hübner).

PHTALYLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{14}Az^2O^8 = (C^{16}H^2O^4)^2(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{23}H^{14}Az^2O^4$.

Obtenue par Ladenburg en chauffant suffisamment 2 parties d'anhydride phtalique et 1 partie de toluylène-diamine.

Elle cristallise dans l'acide acétique glacial en prismes jaunes, brillants, indifférents, fondant au-dessus de 274° ; elle se dissout dans la plupart des dissolvants. Elle se décompose à la distillation.

AMIDO-AZOTOLUYLÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^7Az^3$.
Atom. . . $C^7H^7Az^3 = CH^3.C^6H^3 \langle {AzH \atop Az} \rangle Az$.

Syn. : *Amidoazocrésylène.*

On fait réagir sur une solution aqueuse très diluée de toluylène diamine, acidulée avec de l'acide sulfurique, une solution d'azotite de potassium. On porte à l'ébullition, on filtre et on agite avec de l'éther. Celui-ci abandonne à l'évaporation un liquide huileux qui ne tarde pas à se prendre en masse.

Cristallisé dans le toluène, l'amidoazotoluylène est sous forme de grands prismes qui retiennent 18 % de toluène, qui fondent à 83° et distillent à 323°. Il est alors très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et le chloroforme, beaucoup moins dans l'éther et la benzine.

Les sels sont décomposables par l'eau.

Le *chloroplatinate* cristallise en prismes jaune d'or, ayant pour formule

$$C^{14}H^7Az^3.HCl.PtCl^2.$$

II. Métatoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2 = C^{14}H^4(AzH^3)(AzH^3)$.
Atom. . . $C^7H^{10}Az^2 = CH^3.C^6H^3(AzH^2)^2$.

$$(CH^3 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 4).$$

Syn. : *m-toluylène-diamine ordinaire — m-crésylène-diamine — α-crésylène-diamine.*

C'est la base découverte par Hofmann dans un produit solide d'une fabrique d'aniline, provenant de la réduction du p-orthodinitrotoluène, fusible à 70°,5.

Elle a été retrouvée par Hell et Schoop dans les queues d'aniline; elle a été étudiée par Beilstein et Kuhlberg; puis, par Tiemann, Koch, Wiesinger, Lussy, Biedermann, Witt, etc.

Elle cristallise en longues aiguilles fusibles à 99°, bouillant à 280° (B. et K.), à 283° (H. et S.). Elle est peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2.2HCl,$$

cristallise facilement dans l'acide chlorhydrique. Il est très soluble dans l'eau.

Le *bromhydrate* est en aiguilles courbes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est en lamelles jaune d'or, très solubles dans l'eau.

Le *sulfate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2.S^2H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

cristallise dans l'eau en longs prismes brillants, qui rougissent peu à peu à l'air. L'alcool le précipite de sa solution aqueuse. 100 parties d'eau en prennent 5 parties 58 à 19° (B. et K.).

Le *sulfocyanate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2(C^2AzS.SH)^2,$$

qui s'obtient au moyen du sulfate et du sulfocyanate de potassium, cristallise en prismes solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau (Lussy).

La m-toluylène-diamine réagit vivement sur l'éther chloroxycarbonique, pour former la *toluylène-uréthane*, corps fusible à 137°, facile à purifier par cristallisation.

Traité par le cyanate de potassium, le sulfate engendre la *toluylène-urée*; en remplaçant le cyanate par le sulfocyanate de potassium, on obtient d'abord le sulfocyanate, puis la *toluylène-sulfurée*, corps insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant, fondant à 218° (Lussy).

Le *toluylène-sulfocarbamide* se prépare en faisant réagir à froid le sulfure de carbone sur une solution alcoolique de toluylène-diamine.

Le *diphényltoluylène-disulfocarbamide* s'obtient au moyen de l'essence de moutarde phénylique et de la toluylène-diamine, en solution éthérée. C'est une poudre cristalline, fusible à 238°, que l'acide chlorhydrique concentré transforme en *tétraphényl-toluylène-diamine*, etc.

BROMOTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9BrAz^2$.
Atom. . . $C^7H^9BrAz^2 = CH^3.C^6H^2Br(AzH^2)^2$.

Traité par l'acide nitrique fumant et très concentré, le m-bromotoluène se transforme en *dinitro-m-bromotoluène*,

$$C^{14}H^5Br(AzO^4)^2,$$

corps qui cristallise en aiguilles ou en longs prismes aplatis, jaunes, fusibles à 103-104°, et que l'hydrogène naissant transforme en diamido-m-bromotoluène,

$$C^{14}H^5Br(AzO^4)^2 + 6H^2 + 4H^2O^2 + C^{14}H^5Br(AzH^2)^2.$$

C'est une base diacide, qui cristallise en tables rhombiques, brillantes, fusibles à 107°, à peine solubles dans l'eau, non volatiles (Grete).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2.2HCl,$$

est en longues aiguilles ramifiées.

Le *nitrate* est en groupes dentelés, dont les côtés sont terminés par des cubes bien développés.

Le *sulfate* cristallise en petits prismes hexagonaux.

L'*oxalate* est en aiguilles microscopiques, disposées en rosaces.

Une *bromotoluylène-diamine*, isomérique ou identique avec la précédente, a été préparée par Ruhemann, en attaquant à 100°, par une solution alcoolique de potasse, la dibenzoylbrom-m-toluylène-diamine. Elle cristallise en tables fusibles à 104°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone.

NITROTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9Az^3O^4 = C^{14}H^9(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^7H^9Az^3O^2 = CH^3.C^6H^2(AzO^2)(AzH^2)^2$.

Chauffée avec de la soude, la diacétotoluylène-diamine nitrée, fusible à 221°, se saponifie pour former la base ci-dessus.

Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, à reflets violets, fondant à 154°. Elle est peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool, surtout à chaud.

Le *diazodérivé*,

$$C^{28}H^{15}Az^7O^8,$$

en atomes,

$$C^{15}H^{18}Az^7O^4 = [CH^3.C^6H^2(AzO^2).Az^2H^2]^2AzH,$$

est le produit principal qui résulte de l'action de l'acide azoteux sur la nitrotoluylène-diamine.

Corps rouge, stable, peu soluble dans la plupart des dissolvants (Ladenburg).

DINITROPHÉNYLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^{4}O^{8} = C^{12}H^{4}[C^{14}H^{8}(AzO^{4})^{2}Az^{2}]$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^{4}O^{4} = AzH^{2}.C^{7}H^{6}.AzH.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}$.

La m-toluylène-diamine et l'α-dinitrochlorobenzine ([a-]chloro-m-dinitrobenzol), dissoutes dans l'alcool et chauffées ensemble avec du chlorure de zinc, fournissent des lamelles rouges, fusibles à 184°, formées d'après l'équation suivante,

$$C^{12}H^{3}Cl(AzO^{4})^{2} + C^{14}H^{10}Az^{2} = HCl + C^{26}H^{12}Az^{4}O^{8}.$$

Ce composé, traité par l'acide formique, engendre un dérivé formylé, fusible à 157°, ayant pour formule,

$$C^{28}H^{12}Az^{4}O^{10},$$

en atomes,

$$C^{14}H^{12}Az^{4}O^{5} = AzH(CHO).C^{7}H^{6}.AzH.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{2}.$$

L'*acétophényl-toluylène-diamine dinitrée*,

$$C^{4}H^{2}O^{2}[AzH(C^{2}H^{3}O).C^{7}H^{6}AzH.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{3}],$$

fond à 163-164°.

ACÉTOTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^{2}O^{2} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{10}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{9}H^{12}Az^{2}O = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzH^{2}).AzH(C^{2}H^{3}O)$.

On chauffe, au réfrigérant ascendant, 1 molécule de diamine avec un peu moins de 2 molécules d'acide acétique glacial, dilué d'un peu d'eau. Le dérivé monoacétylé est accompagné du dérivé diacétylé, qui est plus soluble dans l'alcool, mais moins soluble dans l'eau chaude, ce qui permet d'opérer la séparation.

Il cristallise en prismes jaunes, fusibles à 158-159°. L'acide azotique fumant le dissout avec énergie et le soluté laisse précipiter par l'eau un corps qui cristallise en fines aiguilles.

Acétobromotoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{11}BrAz^{2}O^{2} = C^{4}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{9}BrAz^{2})$.
Atom. . . $C^{9}H^{11}BrAz^{2}O = CH^{3}.C^{6}H^{2}Br(AzH^{2}).AzH(C^{2}H^{3}O)$.

Obtenue par Kock en chauffant avec de la potasse, vers 120°, la diacétobromotoluylène-diamine.

Lamelles fusibles à 100°, assez solubles dans l'eau chaude.

Acétodibromotoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}Br^2Az^2O^2 = C^4H^2O^2(C^{14}H^8Br^2Az^2)$.
Atom. . . $C^9H^{10}Br^2Az^2O = CH^3.C^6HBr^2(AzH^2)AzH(C^2H^3O)$.

Obtenue par Tiemann en attaquant par l'eau de brome l'acétotoluylène-diamine.

Elle cristallise dans l'eau en longues aiguilles, qui fondent vers 208°, en se décomposant.

DIACÉTOTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{14}Az^2O^4 = (C^4H^2O^2)^2(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{11}H^{14}Az^2O^2 = CH^3.C^6H^3(AzH.C^2H^3O)^2$.

Elle se forme lorsqu'on fait réagir sur la diamine l'anhydride acétique, ou qu'on la traite à l'ébullition par l'acide acétique (Tiemann).

Elle cristallise en longues aiguilles, fusibles à 221° (T.), à 224° (Ladenburg), solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Bouillie avec une lessive de soude, elle reproduit ses générateurs.

Diacétobromo-toluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{13}BrAz^2O^4 = 2C^4H^2O^2.(C^{14}H^9BrAz^2)$.
Atom. . . $C^{11}H^{13}BrAz^2O^2 = CH^3.C^6H^2Br(AzH.C^2H^3O)^2$.

Se prépare au moyen de l'eau de brome et de la diacétotoluylène-diamine.

Fines aiguilles, peu solubles dans l'eau, ne fondant pas encore à 240° (Tiemann).

Diacétonitrotoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{13}Az^3O^8 = 2C^4H^2O^2.[C^{14}H^9(AzO^4)AzH^2]$.
Atom. . . $C^{11}H^{13}Az^3O^4 = CH^3.C^6H^2(AzO^2)(AzH.C^2H^3O)$.

Obtenue par Tiemann en traitant la diacétotoluylène-diamine par l'acide nitrique d'une densité de 1,47.

Elle cristallise dans l'acétone en aiguilles qui fondent à 253° (Ladenburg). Elle est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle exige 300 parties d'acétone pour se dissoudre.

BENZOYLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2O^2 = C^{14}H^4O^2(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2O = CH^3.C^6H^3(AzH^2).AzH(C^7H^5O)$.

Soumise à l'action réductrice d'un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, la benzoyl-o-nitro-p-toluide se transforme en benzoyl-toluylène-diamine, qui cristallise en prismes incolores, déliés, fusibles à 142°. Elle est difficilement soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans les acides étendus. Les acides la dédoublent aisément à chaud (Chichester Bell).

La *thiobenzotoluylène-diamine*,

$$C^{28}H^{14}Az^2S^2.$$

se prépare en chauffant la benzénylamidotolylamidine, à 100°, avec le sulfure de carbone :

$$C^{28}H^{15}Az^3 + C^2S^4 = C^2AzHSH + C^{28}H^{14}Az^2S^2.$$

Petites lamelles jaunes, fusibles à 197° (Bernthsen et Trompetter).

DIBENZOYLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^2O^4 = (C^{14}H^4O^2)^2(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^2O^2 = CH^3.C^6H^3(AzH.C^7H^5O)^2$.

Obtenue par Ruhemann en attaquant le toluylène-diamine par le chlorure de benzoyle.

Elle cristallise, dans l'acide acétique, en tablettes fusibles à 224°, peu solubles dans l'alcool, davantage dans l'acide acétique.

Dibenzoylbromotoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{17}BrAz^2O^4 = (C^{14}H^4O^2)^2(C^{14}H^9BrAz^2)$.
Atom. . . $C^{21}H^{17}BrAz^2O = CH^3.C^6H^2Br(AzH.C^7H^5O)^2$.

On traite par le brome le composé précédent, en solution acétique.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 241°; elle est soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone et l'acide acétique. A 100°, la potasse alcoolique la dédouble en acide benzoïque et en bromotoluylène-diamine.

Dibenzoylnitrotoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{17}(AzO^4)Az^2O^4 = (C^{14}H^4O^2)^2[C^{14}H^9(AzO^4)Az^2]$.
Atom.. . . $C^{21}H^{17}(AzO^2)Az^2O^2 = CH^3.C^6H^2(AzO^2)(AzH.C^7H^5O)^2$.

Préparée par Ruhemann au moyen de la dibenzoyltoluène-diamine et de l'acide nitrique fumant.

Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaune citron, fondant à 243°. La potasse alcoolique, à l'ébullition, la dédouble en acide benzoïque et en nitrotoluylène-diamine.

PHTALYLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{12}Az^2O^4 = C^{16}H^2O^4(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{15}H^{12}Az^2O^2 = C^7H^6 \langle {AzH.CO \atop AzH.CO} \rangle C^6H^4$.

On chauffe molécules égales de toluylène-diamine et d'anhydride phtalique, tant qu'il se dégage de l'eau. En épuisant la masse par l'eau chaude, le résidu cède à l'alcool le dérivé monophtalique, tandis que le dérivé diphtalique se dissout dans l'acide acétique glacial.

La monophtalyltoluylène-diamine constitue des aiguilles brillantes, jaunes, fusibles à 192°, insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante, facilement à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique. La soude caustique et l'acide chlorhydrique concentré reproduisent les générateurs. A l'ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué, il y a formation de diphtalyltoluylène-diamine et de diphtalyltritoluylène-diamine.

Cette dernière base, à laquelle on donne pour formule atomique,

$$\begin{array}{l} C^7H^6 \langle {AzH^2 \atop AzH.CO} \rangle \\ \qquad\qquad\qquad C^6H^4 \\ C^7H^6 \langle {AzH.CO \atop AzH.CO} \rangle \qquad = C^{37}H^{34}Az^6O^4, \\ \qquad\qquad\qquad C^6H^4 \\ C^7H^6 \langle {AzH.CO \atop AzH^2} \rangle \end{array}$$

est fort peu soluble dans l'eau. Son chlorhydrate donne avec le chlorure platinique un chloroplatinate jaune-rougeâtre, ayant pour formule :

$$C^{74}H^{34}Az^6O^8.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Lorsqu'on évapore à plusieurs reprises le chlorhydrate de la base, il se sépare encore de l'acide phtalique et il reste finalement du chlorhydrate de toluylène-diamine.

Diphtalyltoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $(C^{16}H^{2}O^{4})^{2}(C^{14}H^{10}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{7}H^{6}(AzC^{8}H^{4}O^{2})^{2}$.

Ce composé, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise dans l'acide acétique glacial en petits cristaux brillants, fusibles à 232-233°; il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique, mais la soude le décompose (Biedermann).

ACIDE TOLUYLÈNE-DIAMINE SULFONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^{2}S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{7}H^{10}Az^{2}SO^{3} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(SO^{3}H)(AzH^{2})$.

Suivant Wiesinger, on le prépare en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur la toluylène-diamine.

Il est en petits cristaux transparents, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique glacial.

Le *sel de potassium*,

$$C^{14}H^{9}KAz^{2}.S^{2}O^{6}+H^{2}O^{2},$$

est en longs prismes soyeux, fort solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de sodium*,

$$C^{14}H^{9}NaAz^{2}.S^{2}O^{6}+4H^{2}O^{2},$$

constitue de grandes tables incolores, très solubles dans l'eau.

Le *sel de calcium*,

$$C^{14}H^{9}CaAz^{2}.S^{2}O^{6}+5H^{2}O^{2},$$

se présente sous forme de tables transparentes, à 4 ou à 6 faces, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de baryum* est en tables incolores, retenant 6 équivalents d'eau.

COMBINAISONS DE LA M-TOLUYLÈNE-DIAMINE AVEC LES ALDÉHYDES.

1° *Diœnanthylidène-toluylène-diamine.*

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{34}Az^{2} = (C^{14}H^{12})^{2}C^{14}H^{10}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{21}H^{34}Az^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(Az.CH.C^{6}H^{13})^{2}$.

Résulte de l'action de l'œnanthol, vers 100°, sur la m-toluylène-diamine.

Liquide épais, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, jouant le rôle de base faible (H. Schiff).

2° *Glyoxal et toluylène-diamine.*

Ces deux corps se combinent vers 100°, en présence de l'alcool, pour former le composé $C^{36}H^{18}Az^{4}O^{2}$:

$$2C^{4}H^{2}O^{4}+2C^{14}H^{10}Az^{2}=3H^{2}O^{2}+C^{36}H^{18}Az^{2}O^{2},$$

masse cristalline brune, ne donnant pas de chloroplatinate avec le chlorure platinique (H. Schiff).

3° *Difurfurotoluylène-diamine.*

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{14}Az^{2}O^{4}=2C^{10}H^{2}O^{2}.(C^{14}H^{10}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{17}H^{14}Az^{2}O^{2}=C^{7}H^{6}Az^{2}(C^{5}H^{4}O)^{2}$.

On ajoute, à 10 grammes de toluylène-diamine, 10 centimètres cubes d'alcool et 15 centimètres cubes de furfurol.

Petites aiguilles orangées, se décomposant à chaud sans fondre, prenant par l'acide chlorhydrique une couleur rouge cramoisi.

4° *Dibenzylidène-toluylène-diamine.*

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^{2}=2C^{14}H^{4}(C^{14}H^{10}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^{2}=CH^{3}.C^{6}H^{3}(Az.CH.C^{6}H^{5})^{2}$.

Obtenue par Schiff en chauffant à 100° la toluylène-diamine avec l'essence d'amandes amères :

$$2C^{14}H^{6}O^{2}+C^{24}H^{10}Az^{2}=2H^{2}O^{2}+2C^{14}H^{4}(C^{14}H^{10}Az^{2}).$$

Masse jaune, cristalline, indifférente, fusible à 122-128°, se transformant à 140-150° en amarine. Les acides, même à chaud, ne l'attaquent point ; elle ne dégage pas d'ammoniaque par la potasse alcoolique.

5° *Salhydrotoluylénamide cuivrique.*

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{6}(C^{14}H^{5}CuAzO^{2})^{2}$.
Atom. . . $CH^{3}.C^{6}H^{3}(Az.CH.C^{6}H^{5})^{2}$.

Préparé par Schiff au moyen de la m-toluylène-diamine et le salicylure de cuivre.

Poudre cristalline brune.

AZOBENZOLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^{4} = C^{6}H^{5}Az^{2}.C^{6}H^{2}(CH^{3})(AzH^{2})^{2}$.

Le nitrate se forme lorqu'on mélange des quantités équimoléculaires de m-toluylène-diamine et de nitrate de diazobenzol.

La base est précipitée par l'ammoniaque en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool.

BLEU DE TOLUYLÈNE.

Form. { Équiv. $C^{30}H^{18}Az^{4}.HCl + H^{2}O^{2}$.
Atom. $C^{15}H^{18}Az^{4}.HCl + H^{2}O = (CH^{3})^{2}Az.C^{6}H^{4}.Az:CH.C^{6}H^{3}(AzH^{2})^{2}HCl + H^{2}O$.

Lorsqu'on traite un mélange de chlorhydrate d'aniline et de m-toluylène-diamine par un oxydant faible, comme le perchlorure de fer, il y a formation d'une matière colorante. La réaction est plus nette en remplaçant l'aniline par la diméthyl-p-phénylène-diamine. Dans cette réaction, l'oxydation porte sur 2 molécules d'hydrogène, quantité nécessaire pour tranformer la nitrosodiméthylaniline en diméthylphénylène-diamine. Aussi, la nouvelle matière colorante se produit-elle directement lorsqu'on mélange une solution aqueuse chaude de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec la m-toluylène-diamine, en proportions équivalentes :

$$(C^{2}H^{2})^{2}C^{12}H^{6}(AzO^{2})Az.HCl + C^{14}H^{10}Az^{2} = C^{30}H^{18}Az^{4},HCl + H^{2}O^{2}.$$

Cette matière colorante, identique avec celle qui se forme par oxydation, est le *bleu de toluylène*. On peut la précipiter par le chlorure de sodium. Pour l'obtenir cristallisée, on mélange 36 parties de chlorhydrate de la base nitrosée avec 24 parties de toluylène-diamine, dissous chacun dans 500 centimètres cubes d'eau à 30°. Le mélange se colore d'abord en vert foncé, puis en bleu; en l'abandonnant à lui-même, il laisse déposer des prismes aplatis, groupés en rosettes, d'un brun cuivré, ayant pour formule,

$$C^{30}H^{18}Az^{4}.HCl + H^{2}O^{2}.$$

L'eau se dégage à 100°.

Exposés à l'air, ces cristaux attirent l'humidité et se réduisent en une poudre cristalline ténue. Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique; la couleur bleue vire au brun sous l'influence d'une trace d'un acide minéral.

Les alcalis précipitent la base sous forme d'une matière brune, résineuse, qui prend à l'air un aspect cuivré, sans doute par suite d'une absorption d'acide carbonique.

Bleu de leucotoluylène.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{20}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{15}H^{20}Az^{4} = (CH^{3})^{2}Az.C^{6}H^{4}.AzH.CH^{2}.C^{6}H^{3}(AzH^{2})^{2}$.

L'hydrogène naissant se fixe sur le bleu de toluylène, qui se transforme en leucodérivé.

On ajoute au bleu une solution acide de chlorure stanneux et on chauffe au bain-marie; la réduction opérée, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré, et, à l'évaporation, on obtient un chlorhydrate gris, cristallin, très altérable, régénérant le bleu sous l'influence des oxydants.

Rouge de toluylène.

Formules { Équiv. $C^{30}H^{16}Az^{4} + 4H^{2}O^{2}$.
Atom. $C^{15}H^{16}Az^{4} + 4H^{2}O = (CH^{3})^{2}Az.C^{6}H^{4}.Az:C\overset{AzH}{}C^{6}H^{3}(AzH^{2}) + 4H^{2}O$.

Lorsqu'on fait bouillir la solution du bleu de toluylène, 1 molécule de celui-ci exerce une action hydrogénante sur une autre molécule, ce qui donne naissance, d'une part, au leucodérivé; d'autre part, à une matière colorante rose, moins hydrogénée, le rouge de toluylène :

$$2C^{20}H^{18}Az^{4} = C^{30}H^{20}Az^{4} + C^{30}H^{16}Az^{4}.$$

Mise en liberté par un alcali, la base de ce rouge cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, qui retiennent 4 molécules d'eau et ne deviennent anhydres qu'à 150-160°.

La base anhydre est rouge sang, fort peu soluble dans l'alcool.

Pour isoler le rouge du leucodérivé, qui en altère la couleur, on ajoute au soluté rouge, résultant de l'ébullition du bleu, un peu de chlorure stanneux. Ce dernier forme avec le leucodérivé un sel double, $C^{30}H^{20}Az^{4}.HCl.SnCl^{2}$, qui reste dissous, tandis que le sel double du rouge cristallise.

La base rouge forme deux séries de sels :

Les *sels neutres* sont *roses*, stables, solubles dans l'eau.

Les *sels acides* sont d'un *beau bleu de ciel;* l'eau les dédouble en sel neutre et acide libre.

La solution alcoolique ou éthérée de la base est fluorescente.

Violet de toluylène.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzH^{2})Az:C\overset{AzH}{}C^{6}H^{3}.AzH^{2}$.

On obtient une matière colorante nouvelle, de la même série, en faisant réagir la m-toluylène-diamine sur le bleu :

$$2C^{14}H^{10}Az^{3} + 3C^{30}H^{18}Az^{4} = 3C^{30}H^{20}Az^{4} + C^{28}H^{14}Az^{4}.$$

On chauffe vers 40°, pendant 12 heures, trois molécules de bleu avec deux molécules de toluylène-diamine, en solution aqueuse, additionnée d'acide acétique. En ajoutant de l'acide sulfurique à la solution brune, le sulfate de la nouvelle base se précipite. Décomposé par un alcali, ce sel fournit la base hydratée, sous forme d'un précipité rouge carmin, cristallin, hydraté, perdant son eau à 120-130°.

Ce corps est moins soluble que le rouge, dont il se rapproche cependant beaucoup.

Ses solutions possèdent une belle fluorescence orange.

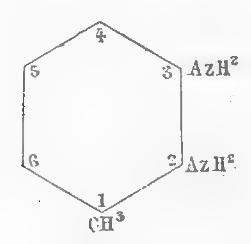
Les *sels neutres* sont peu solubles, bien cristallisés et *violets.*

Les *sels acides* sont *vert d'herbe* (Witt).

III. Ortho-métatoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^{2} = C^{14}H^{4}(AzH^{3})(AzH^{3})$.
Atom. . . $C^{7}H^{10}Az^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzH^{2})^{2}$.

$(CH^{3} : AzH^{2} : A^{2}H^{2} = 1 : 2 : 3)$.



Lellmann et Wurthner ont fait connaitre une nouvelle nitratoluidine $(CH^{3} : AzH^{2} : AzO^{2} = 1 : 2 : 3)$, qu'on obtient assez abondamment dans la nitration de l'acétoluide (V. p. 514).

Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, on la transforme en o-m-toluylène-diamine.

C'est une masse rougeâtre, cristalline, fusible à 61-62°, distillant à 255°, possédant l'odeur de l'acétamide.

Le *chlorhydrate* cristallise en lamelles.

Lorsqu'on fait digérer à 100° sa solution aqueuse avec du sulfocyanate d'ammonium, puis qu'on évapore la solution et qu'on chauffe le résidu à 120°, on obtient des cristaux de *toluylène-sulfo-urée,*

$$C^{14}H^{8}Az^{2}.C^{2}S^{2}.$$

corps peu soluble dans l'alcool, soluble dans la soude, ne fondant pas encore à 326°.

La *diallyltoluylène-disulfo-urée* se prépare en mélangeant des solutions alcooliques de diamine et d'essence de moutarde. Elle cristallise en petites aiguilles soyeuses, qui fondent à 152°, mais en se décomposant en diallylsulfo-urée et en toluylène-sulfo-urée (L. et W.).

IV. (v-) m-toluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2 = C^{14}H^4(AzH^3)(AzH^3)$.
Atom. . . $C^7H^{10}Az^2 = CH^3.C^6H^3(AzH^2)^2$.

$(AzH^2 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 2 : 3)$ (?).

Cet isomère n'est pas connu à l'état de liberté. On y rapporte les deux dérivés suivants, qui ont été décrits par Schwanert.

ACIDE TOLUYLÈNE-DIAMINE SULFONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2.S^2O^6$.
Atom. . . $C^7H^{10}Az^2.SO^3 = CH^3.C^6H^2(AzH^2)^2.SO^3H$.

On réduit par le sulfhydrate d'ammonium l'acide dinitrotoluène-sulfoné, résultant de la nitration de l'acide p-toluol sulfonique.

Cristaux rhombiques, qui ne fondent pas encore à 280°, insolubles dans l'alcool, exigeant 1470 parties d'eau à 14° pour se dissoudre.

Les combinaisons salines cristallisent mal.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2S^2O^6HCl + 2H^2O^2,$$

est en prismes rhombiques, solubles dans l'eau.

Le *bromhydrate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2S^2O^6HBr + 2H^2O^2,$$

possède les mêmes caractères.

L'*azotate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2S^2O^6.AzHO^6 + H^2O^2,$$

cristallise en fines aiguilles rhombiques.

Le *sel de baryum*,

$$C^{14}H^9BaAz^2S^2O^6 + 2H^2O^2,$$

est une poudre amorphe, soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

Acide bromotoluylène-diamine sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}BrAz^{2}.S^{2}O^{6}$.
Atom . . . $C^{7}H^{9}BrAz^{2}.SO^{3} = CH^{3}.C^{6}HBr(AzH^{2})^{2}.SO^{3}H$.

On dissout à chaud 10 parties de l'acide précédent dans 200 parties d'eau et l'on ajoute 4 parties de brome (S.).

Colonnettes rhombiques, vertes, peu solubles dans l'eau. Traité par l'acide azoteux, en présence de l'alcool absolu, il y a formation d'une combinaison diazoïque.

Le *sel de potassium*,

$$C^{15}H^{8}KBrAz^{2}S^{2}O^{6} + 5Aq,$$

cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

V. Paratoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^{2} = C^{14}H^{4}(AzH^{3})(AzH^{3})$.
Atom. . . $C^{7}H^{10}Az^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzH^{2})^{2}$.
$(CH^{3} : AzH^{2} : AzH^{2} = 1 : 2 : 5)$.

Syn. : γ-*toluylène-diamine.*

Elle a été obtenue par Beilstein et Kuhlberg en réduisant la m-nitro-o-toluidine. Ces chimistes l'ont d'abord considérée comme une o-diamine ; mais les o-diamines, à l'état de chlorhydrates, chauffées à 100° avec de l'essence d'amandes amères dégagent de l'acide chlorhydrique, ce que ne fait pas la présente diamine; d'ailleurs, Wietzki a transformé celle-ci en toluquinon.

On la prépare aisément en réduisant l'o-amidoazotoluène par l'étain et l'acide chlorhydrique, précipitant l'étain dissous et agitant la solution avec de l'éther.

Elle cristallise dans la benzine en tables incolores, groupées en rosettes, fondant à 64° et distillant à 274° (N.).

Elle est facilement soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine chaude, difficilement à froid dans ce dernier dissolvant.

A l'air, elle s'altère, se colore rapidement en rouge et laisse déposer une substance brune, amorphe.

Elle donne avec les acides des sels cristallisés.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{10}Az^{2}.2HCl,$$

est en lamelles fines, nacrées, très solubles dans l'eau, fort peu dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le *sulfate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2S^2H^2O^8,$$

est anhydre, pulvérulent, peu soluble dans l'eau froide, 100 parties d'eau à 11°,5 en prennent seulement 0,84 (B. et K.). L'alcool précipite la solution aqueuse.

Lorsqu'on ajoute à la solution de l'un de ces sels un peu d'o-toluidine, puis du perchlorure de fer, il se produit une coloration verte. Traités seulement par les oxydants, ces sels se colorent en beau vert, passant rapidement au rouge sale.

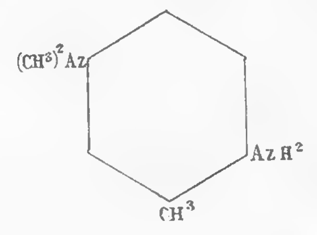
DIMÉTHYLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{14}Az^2 = (C^2H^2)^2(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^9H^{14}Az^2 = CH^3.C^6H^3(AzH^2).Az(CH^3)$.

Syn. : *p-diamidométhylène diméthylé.*

On la prépare en réduisant le chlorhydrate de nitrosodiméthyl-m-toluidine par l'étain et l'acide chlorhydrique (Wurster et Riedel).

Elle a d'abord été considérée comme un dérivé *méta ;* mais lorsqu'on l'oxyde par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, elle fournit du toluquinon, que l'acide sulfureux transforme en hydrotoluquinon. Aussi, Riedel admet le schéma suivant :



Elle fond à 28°, bout sans décomposition vers 270°, et se prend en masse, lorsqu'on la soumet au refroidissement.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone, fort peu dans l'essence de pétrole.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{18}H^{14}Az^2),$$

en atomes,

$$C^{11}H^{16}AzO = CH^3.C^6H^3(AzH.C^2H^3O).Az(CH^3)^2,$$

se prépare au moyen de la base et de l'anhydride acétique.

Il fond à 158° ; il est soluble dans la benzine et dans l'essence de pétrole.

Le *chlorhydrate* donne avec le chlorure de platine un chloroplatinate, qui cristallise avec quatre molécules d'eau et qui a pour formule

$$C^{22}H^{16}Az^2O^2.2HCl.Pt^2Cl^4 + 4H^2O^2.$$

TÉTRAMÉTHYLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{18}Az^2 = (C^2H^2)^4(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{11}H^{18}Az^2 = CH^3.C^6H^3[Az(CH^3)^2]^2$.

On chauffe en tubes scellés, vers 180°, la base diméthylée avec l'acide chlorhydrique et l'esprit-de-bois.

Elle est inaltérable à l'air, bout vers 260° ; sa consistance est celle d'un liquide huileux.

Elle se combine à froid avec l'iodure de méthyle, pour engendrer un composé solide, ayant pour formule

$$C^{22}H^{18}Az^2.C^2H^3I.$$

Cet iodure, soluble dans l'eau, cristallisant en fines et longues aiguilles, reproduit ses générateurs à la distillation.

En solution aqueuse, la base tétraméthylée se colore en bleu intense par le perchlorure de fer.

En solution acétique, elle se colore en bleu sous l'influence de l'azotite de sodium ; mais un excès de sel détermine la formation d'une huile brune, sans doute un dérivé nitrosé.

Diacétoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $2C^4H^2O^2(C^{14}H^{10}Az)^2$.
Atom. . . $C^{11}H^{14}Az^2O^2 = CH^3.C^6H^3(AzH.C^2H^3O)^2$.

Elle cristallise dans l'alcool en gros prismes, qui fondent à 220° (Nietzki).

DÉRIVÉS NON CLASSÉS.

Toluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2 = C^{14}H^4(AzH^3)^2$.
Atom. . . $C^7H^{10}Az^2 = CH^3.C^6H^3(AzH^2)^2$.

Obtenue par Cunerth en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le dinitrotoluène liquide, dérivant du nitrotoluène liquide.

Le *sulfate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2.S^2H^2O^8 + Aq,$$

cristallise en fines aiguilles ; 100 parties d'eau, à la température ordinaire, en dissolvent 18 parties.

Nitrotoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^9(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^7H^9(AzO^2)Az^2 = CH^3.C^6H^2(AzO^2)(AzH^2)^2$.

$(CH^3 : AzH^2 : AzH^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4 : 6)$ (?).

Produit de réduction du (s-) trinitrotoluène par le sulfhydrate d'ammonium (Tiemann).

Elle cristallise dans l'eau en petits prismes rouges, fusibles à 131°, non sublimables, solubles dans l'acide chlorhydrique étendu.

VI. Amidobenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^7H^{10}Az^2 = AzH^2.C^6H^4.CH^2.AzH^2$.

On réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique la di-p-nitrodibenzylamine (Strakosch).

Le chlorhydrate de la base amidée, séparée de l'étain dissous, se dépose d'une solution bouillante en lamelles blanches, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Le chloroplatinate cristallise dans l'eau bouillante en grandes aiguilles aciculaires, d'un jaune rougeâtre.

La base libre, qui se précipite par l'addition de la soude au chlorhydrate, cristallise en aiguilles nacrées, fusibles à 106°, solubles à chaud dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle distille sans altération.

Le *nitrate* et le *sulfate* constituent des aiguilles nacrées, solubles dans l'eau.

Amidobenzylamine tertiaire.

Formules { Équiv . . $C^{42}H^{24}Az^4$.
Atom. . . $C^{21}H^{24}Az^4 = (AzH^2.C^6H^4.CH^2)^3Az$.

Lorsqu'on soumet à une action réductrice prolongée la nitrobenzylamine tertiaire, on obtient de l'amidobenzylamine secondaire et de la toluidine. Si l'on fait agir l'étain et l'acide chlorhydrique sur le dérivé nitré, jusqu'à ce qu'il

y ait dissolution, puis qu'on sépare l'étain par l'acide sulfhydrique, on obtient un chlorhydrate très soluble, dont la soude précipite une base cristalline blanche, ayant la composition ci-dessus.

Elle cristallise en octaèdres adamantins, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther; insolubles dans l'eau, fondant à 136°; elle paraît susceptible de passer à la distillation sans subir d'altération.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles; le *chloroplatinate* est amorphe (Strakosch).

Amidobenzylphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^2 = C^{12}H^4(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^2 = AzH^2.C^6H^4.CH^2.AzH(C^6H^5)$.

On l'obtient en réduisant la nitrodibenzylphénylamine par l'étain et l'acide chlorhydrique, ou encore au moyen du sulfhydrate d'ammonium à 100°.

La base libre est en paillettes nacrées, rougissant à l'air, fusibles à 88°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et la benzine. Elle ne distille pas avec la vapeur d'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{14}Az^2.2HCl,$$

est en aiguilles brillantes, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine

Quinoxalines.

Hinsberg a donné le nom de *quinoxalines* à une nouvelle série de bases qui prennent naissance par double décomposition entre les diamines aromatiques et le glyoxal ou les diacétones renfermant le groupe (-CO.CO-). C'est ainsi que la *quinoxaline* prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^8Az^2 + C^4H^2O^4 = 2H^2O^2 + C^{16}H^6Az^2.$$

Les quinoxalines connues actuellement, ayant été préparées avec les phénylène et toluylène-diamines, on les décrira ici à la suite de ces dernières.

QUINOXALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^6Az^2$.
Atom. . . $C^8H^6Az^2 = C^6H^4 \begin{cases} Az : CH \\ \quad\;\; | \\ Az : CH. \end{cases}$

On chauffe à 50-60° une solution aqueuse d'o-phénylène-diamine, puis on

ajoute du glyoxal ou la combinaison bisulfitique de ce corps; on précipite par la potasse, on reprend par l'éther, on sèche sur la potasse solide et on distille.

La quinoxaline est une masse fusible à 27°, bouillant à 220-223° (non corr.). Elle est très soluble dans l'eau froide, en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'*oxalate* cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau.

Les autres sels sont très solubles.

La quinoxaline donne des précipités blancs avec le nitrate d'argent et le chlorure mercurique. Elle résiste à l'action des oxydants et des réducteurs; l'acide azoteux ne l'attaque pas, tandis que l'acide nitrique concentré et bouillant paraît le transformer en un composé nitré.

Para-amido-quinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^7Az^3$.
Atom. . . $C^8H^7Az^3$.

Cette base, qu'on prépare aisément en faisant réagir la triamidobenzine (1 : 2 : 4) sur le glyoxal, cristallise dans l'éther en petites aiguilles jaunâtres; dans l'eau, en beaux cristaux volumineux; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, moins facilement dans l'éther et dans la benzine; elle se sublime sans altération. Les solutés éthéré et chloroformique possèdent une belle fluorescence jaune verdâtre; ses solutés acides, qui sont violets, deviennent d'un brun rougeâtre à l'évaporation. L'acide acétique colore la base en rouge brun.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^7Az^3.HCl,$$

soluble dans l'alcool, fort peu dans l'éther, se décompose à une température de 215°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^7Az^3.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en aiguilles rouges, à peine solubles dans l'eau.

Le *sulfate*,

$$(C^{16}H^7Az^3)^2.S^2H^2O^8,$$

est une poudre rouge, cristalline, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La solution aqueuse de la base précipite en jaune par le nitrate d'argent et le sublimé. Le brome parait susceptible d'engendrer, par addition, un perbromure. L'acide nitreux, en solution aqueuse, fournit une matière colorante rouge brun, très peu soluble.

Hinsberg représente la p-amido-quinoxaline par le schéma suivant :

CH Az
CH C CH
C CH
AzH^2 C
CH Az

TOLUQUINOXALINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^8Az^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^9H^8Az^2 = C^6H^3(CH^3) \begin{matrix} \diagup Az : CH\ (m) \\ \quad\quad | \\ \diagdown Az : CH\ (p). \end{matrix} \end{cases}$$

Elle se prépare, comme la base précédente, en substituant la p-m-toluylène-diamine à l'o-phénylène-diamine.

Liquide jaune clair, incristallisable, bouillant à 243-244° (non corr.), inaltérable par l'acide nitreux et les oxydants. Les réducteurs donnent naissance à des matières goudronneuses. L'*oxalate* cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, fondant vers 136°.

Oxytoluquinoxaline.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^8Az^2O^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^9H^9Az^2O = C^7H^6 \begin{matrix} \diagup Az : CH \\ \diagdown Az : C.OH. \end{matrix} \end{cases}$$

L'alloxane et la toluylène-diamine se combinent pour former l'uréide de l'oxycarboxytoluquinoxaline, corps qui fond à 258° et que les acides décomposent. La potasse la transforme en un acide qui a pour formule $C^{20}H^8Az^2O^6$; cet acide, chauffé à 214°, perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en oxytoluquinoxaline :

$$C^{20}H^8Az^2O^6 = C^2O^4 + C^{18}H^8Az^2O^2.$$

L'oxytoluquinoxaline fond à 241-242° et se sublime sous forme de belles aiguilles blanches, peu solubles dans la benzine et l'éther, solubles dans les alcalis, l'eau et l'alcool, surtout à chaud.

Tandis que ses solutions alcalines sont incolores, ses solutions acides sont jaunes.

Acide toluquinoxalique.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^8Az^2O^4 + Aq.$
Atom. . . $C^9H^8Az^2O^2 + Aq.$

On fait digérer l'acide glyoxylique avec la toluylène-diamine :

$$C^{14}H^{10}Az^2 + C^4H^2O^6 = H^2O^2 + H^2 + C^{18}H^8Az^2O^4.$$

Il est sous forme de fines aiguilles blanches, fort peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, les acides et les alcalis.

Il perd de l'acide carbonique vers 160° et fournit une base très soluble dans les dissolvants usuels, que les alcalis concentrés précipitent de sa solution aqueuse. Cette base, qui fond sous l'eau bouillante,

$$C^{18}H^8Az^2O^4 - C^2O^4 = C^{16}H^8Az^2,$$

est probablement identique avec l'*anhydroformyldiamidotoluène* (Hinsberg).

Hinsberg a aussi décrit l'acide dicarboné de la toluquinoxaline $C^{22}H^8Az^2O^8$, en atomes :

$$C^{11}H^{18}Az^2O^4 = C^7H^6 \left\langle \begin{matrix} Az.C.CO^2H \\ Az.C.CO^2H. \end{matrix} \right.$$

Il cristallise, avec un équivalent d'eau, en aiguilles incolores ou en prismes fort peu solubles dans la benzine, davantage dans l'éther, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il perd de l'acide carbonique vers 145°.

Ses sels, qui sont généralement solubles dans l'eau, précipitent par l'addition des sels métalliques.

Dioxytolu-quinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^8Az^2O^4.$
Atom. . . $C^9H^8Az^2O^2 = C^6H^3(CH^3) \left\langle \begin{matrix} Az : C.OH \\ Az : C.OH. \end{matrix} \right.$

Elle se forme par réduction de l'acide p-m-nitroxalotoluidique ou du p-m-nitroxalotoluide ; on l'obtient aussi par l'action de la chaleur ou de l'acide acétique bouillant sur l'oxalate acide du diamidotoluène. C'est l'acide anhydramido-oxalyltoluidique d'Hinsberg.

Elle cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, fondant avec décomposition partielle au-dessus de 300°.

Hinsberg a préparé les *sels de sodium* et de *baryum*, ainsi que l'*acétate*, que l'eau décompose à chaud.

Le *sel d'argent* est peu stable. Il ne réagit pas nettement sur les iodures alcooliques.

La dioxytoluquinoxaline est vivement attaquée, vers 160°, par le perchlorure de phosphore. Le produit fondu se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline radiée, qui cristallise dans l'alcool, l'éther et le chloroforme en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, fusibles à 114-115°.

$$C^{18}H^{8}Az^{2}O^{4} + 2PhCl^{5} = 2PhCl^{3}O^{2} + 2HCl + C^{18}H^{6}Az^{2}Cl^{2}.$$

L'eau bouillante, les alcalis étendus, l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, l'oxyde ou l'azotate d'argent n'ont aucune action sur ce dérivé chloré. La potasse alcoolique produit un corps fusible à 40°, renfermant encore du chlore; la potasse concentrée reproduit le générateur.

En le réduisant par le zinc, en solution acétique, ou par l'acide iodhydrique, on obtient une solution bleue, fort peu stable, car l'eau la décompose en donnant un liquide incolore, neutre, pouvant reproduire le corps bleu par réduction. On ne parvient pas à régénérer la toluquinoxaline, isomérique avec la *cinnoline* de Richter.

Dihydrotoluquinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{9}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{9}AzO = C^{7}H^{6} \left\langle \begin{matrix} AzH.CH^{2} \\ | \\ Az : CO. \end{matrix} \right.$

On chauffe 2 parties d'éther acétique monochloré avec 3 parties de toluylène-diamine, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. Après plusieurs jours de chauffe, on ajoute une lessive de soude et de l'alcool, ce qui détermine la formation d'un précipité gélatineux, brunâtre, qu'on lave à l'alcool et à l'éther, jusqu'à décoloration ; on le dissout dans l'eau et on neutralise exactement la soude par l'acide acétique ; la quinoxaline se précipite en aiguilles bien formées, légèrement colorées en jaune ; on la purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther.

Ainsi purifiée, elle fond à 124° : elle est anhydre et se dissout dans les acides, avec une belle couleur rouge. Elle ne s'altère pas dans l'air sec ; mais à l'air humide, elle se transforme en une masse visqueuse.

Elle se combine facilement avec les alcalis.

La *combinaison potassique* est très soluble dans l'eau et dans les lessives alcalines.

La *combinaison sodique*, qui retient une molécule d'eau, cristallise en lamelles brillantes. caractéristiques; elle se précipite presque complètement, lorsqu'on ajoute une lessive de soude à sa solution aqueuse.

La grande oxydabilité de la dihydrotoluquinoxaline, en solution alcaline, est remarquable. Même à l'air sec et à froid, elle se transforme en *oxytoluquinoxaline*, $C^{18}H^{8}Az^{2}O^{2}$, en atomes

$$C^{9}H^{8}Az^{2}O^{2} = C^{7}H^{6} \left\langle \begin{matrix} Az : CH \\ | \\ Az : C(OH). \end{matrix} \right.$$

Les solutions neutres, qui sont moins oxydables, sont très sensibles à l'action des oxydants.

Lorsque, dans la préparation précédente, l'action de la chaleur sur la diamine et l'éther acétique monochloré a été poursuivie trop longtemps, le produit de la réaction est solide et imprégné d'un liquide noir ; en le lavant à plusieurs reprises avec l'alcool froid et en le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant, on obtient finalement des aiguilles brillantes, incolores, fusibles à 147°, répondant à la formule

$$C^{26}H^{16}Az^2O^5.$$

Cette combinaison, traitée par l'acide nitreux ou le nitrite d'argent, fournit un produit d'oxydation fusible à 247-248°.

Traitée à chaud par la potasse, elle donne naissance à un acide cristallisé en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, se changeant à l'air humide en une substance verdâtre, acide et amère.

Oxytoluquinoxaline.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{lll}\text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^8Az^2O^2. & \\ \text{Atom.} \ldots & C^9H^8Az^2O = C^7H^6 & \begin{array}{l}\diagup Az : CH \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown Az : COH\end{array} (?).\end{array}\right.$$

La dihydroxytoluquinoxaline, obtenue avec l'éther chloracétique et la toluylène-diamine, s'oxyde rapidement à l'air et se transforme en une *oxyquinoxaline* fusible à 264-265°.

Elle est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool ; les acides minéraux la colorent en jaune.

Le *sel sodique*,

$$C^{18}H^7NaAz^2O^2,$$

s'obtient en maintenant quelque temps, à 100-110°, le sel de sodium de la dihydroxytoluquinoxaline,

$$C^{18}H^9NaAzO^2.2H^2O^2,$$

ce sel perdant dans ces circonstances $2H^2O^2 + H^2$.

L'oxytoluquinoxaline, fusible à 265°, se distingue nettement de la base du même nom fusible à 241°.

MÉTHYLTOLUQUINOXALINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{lll}\text{Équiv.} \ldots & C^{20}H^{10}Az^2. & \\ \text{Atom.} \ldots & C^{10}H^{10}Az^2 = C^7H^6 & \begin{array}{l}\diagup Az : CH \\ \quad\quad\quad | \\ \diagdown Az : C.CH^3.\end{array}\end{array}\right.$$

On chauffe lentement à 60° l'α-monochloracétone, puis on y verse goutte à goutte une solution aqueuse de m-p-toluylène-diamine, en ayant soin d'agiter. La réaction terminée, on traite le produit par l'acide oxalique, pour dissoudre la diamine non transformée, puis par l'acide sulfurique étendu et le nitrite de potassium, pour enlever une base secondaire, qui se forme simultanément.

La méthyltoluquinoxaline est en cristaux blancs, fusibles à 54°, se colorant à l'air. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse, qui se décompose par la chaleur, précipite par le chlorure mercurique ; elle donne un perbromure avec une solution de brome dans le chloroforme.

Elle n'est attaquée ni par l'anhydride acétique, ni par l'acide nitrique, ce qui la caractérise comme base tertiaire.

Lorsqu'on fait réagir directement l'un sur l'autre les deux corps qui servent à la préparer, sans l'intermédiaire d'aucun dissolvant, il y a formation de produit goudronneux, paraissant renfermer une base plus hydrogénée, qui bout à 278-282°.

Méthyloxytoluquinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{10}Az^2O = C^7H^6 \left< \begin{matrix} Az : C.CH^3 \\ | \\ Az : C.OH. \end{matrix} \right.$

On attaque à chaud, par l'acide pyruvique, une dissolution de m-p-toluylène-diamine.

$$C^{14}H^{10}Az^2 + C^6H^4O^6 = 2H^2O^2 + C^{20}H^{10}Az^2O^2.$$

Elle cristallise en aiguilles blanches, fusibles vers 220°, peu solubles dans l'eau, solubles dans les alcalis et dans les acides, dans l'éther, la benzine et le chloroforme, très solubles dans l'alcool. Chauffée avec précaution, elle peut être sublimée.

Oxyphényltoluquinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{12}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{12}Az^2O = C^7H^6 \left< \begin{matrix} Az : C.C^6H^5 \\ Az : C.OH. \end{matrix} \right.$

Ce corps se prépare en mélangeant des solutions chaudes de toluylène-diamine et d'acide phénylglyoxylique :

$$C^{14}H^{10}Az^2 + C^{12}H^4(C^4H^2O^6) = 2H^2O^2 + C^{30}H^{12}Az^2O^2.$$

Diphényltoluquinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{16}Az^2 = C^7H^6 \begin{cases} Az : C.C^6H^5 \\ Az : C.C^6H^5. \end{cases}$

On chauffe pendant quelque temps, au bain-marie, un mélange équimoléculaire de benzyle et de m-p-toluyline-diamine, en solution alcoolique, puis on précipite par l'eau.

Lamelles blanches, argentines, fusibles à 111°, volatiles sans décomposition, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine.

Diphénylène-toluquinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{14}Az^2 = C^7H^6 \begin{cases} Az : C.C^6H^4 \\ Az : C.C^6H^4. \end{cases}$

On mélange une solution alcoolique chaude de m-p-toluylène-diamine avec une solution acétique de phénanthrène-quinon.

La nouvelle base se précipite en cristaux fusibles à 212-213°.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme (H.).

β-napthène- toluquinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{17}H^{12}Az^2$.

On fait réagir des solutions chaudes de β-naphtoquinon et de toluylène-diamine :

$$C^{20}H^6O^4 + C^{14}H^{10}Az^2 = 2H^2O^2 + C^{34}H^{12}Az^2.$$

Ce composé fond à 139-141°.

Isatylène-toluquinoxaline.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{11}Az^3$.
Atom. . . $C^{15}H^{11}Az^3$.

On chauffe directement un mélange équimoléculaire d'isatine et de toluylène-diamine.

Elle cristallise en petites aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, se colorant en rouge brun sous l'influence des acides concentrés. Elle fond au-dessous de 290° (Ilinsberg).

III

BASES $C^{16}H^{12}Az^{2}$.

I. Diamido-m-xylol.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^{2} = C^{16}H^{6}(AzH^{3})(AzH^{3})$.
Atom. . . $C^{8}H^{12}Az^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{2}(AzH^{2})^{2}$.

On obtient cette base en réduisant par l'acide chlorhydrique et le zinc le dinitro-m-xylol (Luhmann, Ahrens, Fittig et Mattheides); on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et on fait cristalliser le chlorhydrate,

$$C^{16}H^{12}Az^{2}.2HCl.$$

On isole la diamine en chauffant ce sel avec de la chaux caustique, ou en précipitant par l'ammoniaque sa solution aqueuse.

Elle cristallise en fines aiguilles, blanches, sublimables.

Le *chlorhydrate*, ainsi que le *chlorostannate*,

$$C^{16}H^{12}Az^{2}.2HCl.Sn^{2}Cl^{2},$$

cristallisent en prismes monocliniques (A. F. M).

Le *sulfate*,

$$C^{16}H^{12}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est une poudre cristalline, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Bromo-diamido-m-xylol.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}BrAz^{2}$.
Atom. . . $C^{8}H^{11}BrAz^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}HBr(AzH^{2})^{2}$.

Dérivé qu'on obtient en traitant la base par l'eau bromée (Hollemann).

En ajoutant à une solution aqueuse du chlorhydrate de l'eau de brome en excès, il se précipite une huile jaune, qui ne tarde pas à se solidifier en une résine, soluble dans l'alcool. Le soluté alcoolique, à l'évaporation spontanée,

abandonne des aiguilles jaune clair, représentant probablement le bromhydrate,

$$C^{16}H^{11}BrAz^2.2HBr.$$

Ces cristaux, peu stables, se dissolvent dans l'alcool en donnant une solution rouge ; avec l'acide sulfurique il se produit un précipité rougeâtre ; ce dernier fournit des aiguilles fines de xylène-diamine monobromée, lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool (Hollemann et Luhmann).

Nitro-diamido-m-xylène.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^8H^{11}(AzO^2)Az^2 = (CH^3)^2.C^6H(AzO^2)(AzH^2)^2$.

Il prend naissance, en même temps que le dinitro-amidoxylol, lorsqu'on réduit le trinitro-m-xylol par le sulfhydrate d'ammonium (Bussenius et Lisenstuck) ; avec l'étain et l'acide chlorhydrique, la réduction est complète et on obtient le triamidoxylène, $C^{16}H^7(AzH^2)^3$(Luhmann et Hollemann).

Cristaux rouge rubis, fusibles à 212-213°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

D'après Bussenius et Lisenstuck, il existe un mono et un dichlorhydrate.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{11}(AzO^3)Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4 + 3H^2O^2,$$

cristallise en prismes rouges, monocliniques (Fittig et Wilguth).

Le *sulfate*,

$$C^{16}H^{11}(AzO^1)Az^2.C^2H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

est en cristaux tricliniques.

Il en existe deux autres, ayant respectivement pour formules :

$$C^{16}H^{11}(AzO^4)Az,^2(S^2H^2O^8)^2 + 2H^2O^2 ; C^{16}H^{11}(AzO^4)Az^2.S^2H^2O^8.$$

Triéthylnitro-diamido-xylol.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{23}Az^3O^4$.
Atom. . . $C^{14}H^{23}Az^3O^2 = CH^3)^2.C^6H^4(AzO^2).Az^2H(C^2H^5)^3$.

Composé obtenu en attaquant vers 100° le nitrodiamido-xylol par l'iodure d'éthyle.

Aiguilles jaunes, solubles dans l'éther (B. et E.).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{25}Az^{3}O^{4}.HCl.PtCl^{2},$$

est en prismes clinorhombiques.

L'*iodhydrate*,

$$C^{28}H^{25}Az^{3}O^{4}.HI,$$

cristallise en prismes rouges, rhombiques [1].

II. Orthodiamido-m-xylol.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^{2} = C^{16}H^{6}(AzH^{3})^{2}$.
Atom. . . $C^{8}H^{12}Az^{2} = (CH^{3})^{2}\,C^{6}H^{2}(AzH^{2})^{2}$.

$$(CH^{3} : CH^{3} : AzH^{2} : AzH^{2} = 1 : 3 : 5 : 6)$$

Se prépare en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'o-nitro-m-xylidine ($CH^{3} : CH^{3} : AzO^{2} : AzH^{2} = 1 : 3 : 5 : 6$).

Cristaux aplatis, en fines aiguilles, fondant à 74-85°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther (Hofmann).

III. Diamido-p-xylol.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^{2} = C^{16}H^{6}(AzH^{3})^{2}$.
Atom. . . $C^{8}H^{12}Az^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}H^{2}(AzH^{2})^{2}$.

$$(CH^{3} : AzH^{2} : CH^{3} : AzH^{2} = 1 : 2 : 4 : 5).$$

Syn. : *P-xénylène-diamine.*

On obtient cette base en réduisant l'amido-axoxylène par le zinc et l'acide chlorhydrique. La solution, rendue alcaline et agitée avec de l'éther, abandonne un mélange de bases, qui se séparent à la distillation en xylidine et en une autre portion passant à 270-300°. Cette dernière portion, qui se prend en masse cristalline, est lavée avec de la benzine froide, puis cristallisée dans ce dissolvant.

Elle est en aiguilles fusibles vers 250°, peu solubles dans l'eau froide, l'éther et la benzine, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Ses sels sont solubles et peu caractéristiques.

Le *chlorhydrate* se sépare de ses solutions aqueuses par une addition d'acide chlorhydrique concentré. Séché à 100°, il a pour formule

$$C^{16}H^{12}Az^{2}.2HCl.$$

1. *Répertoire de Chimie pure*, 1860, p. 176.

Le *chloroplatinate* est peu stable.

Les oxydants ne donnent pas de matières colorantes avec la diamine, mais celle-ci se transforme finalement en xyloquinon (Nietzki).

IV. Diamines dérivées du paraxylène.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^2$. / Atom. . . $C^8H^{12}Az^2$. }

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant 2 heures, 10 parties de p-xylène, 40 parties d'acide nitrique fumant et 20 parties d'acide sulfurique, il se forme deux dérivés isomériques, cristallisant en cubes et en aiguilles ; on les sépare mécaniquement et par cristallisation dans le toluène (Nötling et Geissmann).

La *diamine*, provenant de l'isomère cubique fusible à 94°, se sublime en aiguilles fines, qui fondent à 95°. La chaleur ne la transforme pas en quinon.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{12}Az^2.2HCl,$$

est coloré en rouge foncé par le chlorure ferrique.

La solution chlorhydrique donne avec le nitrite de sodium un corps semblable aux dérivés azimidés.

Les auteurs admettent que la base est une *ortho-diamine*.

La *diamine* provenant du dinitroxylène aiguillé, fusible à 124°, fond à 102° seulement.

Son *chlorhydrate*, attaqué par le nitrite de sodium, engendre une matière colorante brune ; avec les dérivés diazoïques, il se fait une coloration analogue à celle que fournit la chrysoïdine ; la nitrodiméthylaniline produit un bleu analogue au bleu de toluylène. Nötling et Geissmann pensent que cette diamine appartient à la série *méta*.

En même temps que les deux dérivés dinitrés, il se fait un peu de trinitro-p-xylène,

$$C^{16}H^7(AzO^4)^3.$$

On l'obtient en chauffant pendant 10 heures, au bain-marie, 10 parties de p-xylène, 40 parties d'acide nitrique fumant et 60 parties d'acide sulfurique. Chauffe-t-on ce dérivé, qui fond vers 120°, dans un appareil à reflux, avec de l'ammoniaque alcoolique, il se transforme en *dinitro-p-xylidine*,

$$C^{16}H^7(AzO^4)^2(AzH^2),$$

en atomes,

$$C^6H(CH^3)^2 \quad (AzO^2)^2_{(3.5)}(AzH^2)_{(2)},$$

corps fusible à 202-203°, soluble dans l'acide acétique cristallisable.

Cette dinitroxylidine, en solution dans l'alcool absolu, est transformée à chaud, par le nitrite d'éthyle et l'acide sulfurique, en dinitro-p-xylène, fusible à 124°, lequel fournit la métadiamine fusible à 102° (N. et G.).

V. Base $C^{16}H^{12}Az^2$.

Elle a été trouvée par Schrötter dans les parties des eaux-de-vie de betterave bouillant au-dessus de 140°. On les traite d'abord par la potasse pour enlever les acides et les éthers, puis on fractionne. On traite ensuite par l'acide bromhydrique pour changer les alcools en bromures, puis on fractionne de nouveau. Les portions qui passent au-dessus de 200° contiennent de l'azote ; on les agite avec de l'acide chlorhydrique aqueux ; la partie dissoute abandonne par la potasse un mélange de bases répondant aux formules suivantes :

$$C^{16}H^{12}Az^2 \text{ et } C^{20}H^{16}Az^2.$$

Schrötter a préparé un sulfate cristallisé ayant pour formule

$$C^{16}H^{12}Az^2.S^2H^2O^8.$$

VI. Diméthylkétine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^8H^{12}Az^2 = Az \begin{matrix} \diagup C(CH^3).(CH^3)C \diagdown \\ | \qquad\qquad | \\ \diagdown\!\!\diagdown C(CH^3).(CH^3)C \diagup\!\!\diagup \end{matrix} Az.$

(Voyez p. 1212.)

IV

BASES $C^{18}H^{14}Az^2$.

I. Diamidomésitylène.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^9H^{14}Az^2 = (CH^3).C^6H(AzH^2)^2$.

$$(CH^3 : CH^3 : AzH^2 : CH^3 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 5 : 6).$$

Syn. : *Mésitylène-diamine.*

On l'obtient en réduisant le dinitromésitylène (Fittig) ou le trinitromésitylène par l'étain et l'acide chlorhydrique (Ladenburg).

Le dinitromésitylène se dissout lorsqu'on le chauffe avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. La dissolution, privée d'étain par l'hydrogène sulfuré, puis évaporée au bain-marie, fournit un chlorhydrate qu'on purifie par plusieur cristallisations dans l'acide chlorhydrique; en traitant par l'ammoniaque une solution chaude et concentrée de ce sel, la base elle-même se sépare sous forme d'un liquide huileux, à peine coloré, dense, qui se prend en cristaux par le refroidissement; en outre, la liqueur laisse déposer des cristaux fins et incolores, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

La mésitylène-diamine est peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; elle se dépose dans l'eau en longues aiguilles; dans l'éther, en cristaux qui appartiennent au prisme rhomboïdal oblique. Elle fond à 90° et se sublime presque complètement sous forme d'aiguilles, lorsqu'on la chauffe avec précaution (F).

Oxydée par l'acide sulfurique et le bichromate de potassium, elle se transforme en oxyisoxyloquinon (Fittig et Siepermann).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{14}Az^2.2HCl,$$

cristallise dans l'eau en tables carrées, ordinairement incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, d'autant moins dans l'acide chlorhydrique qu'il est plus concentré.

Le *sulfate*,

$$C^{18}H^{14}Az^2.S^2H^2O^8,$$

se prépare en ajoutant de l'acide sulfurique étendu à une solution alcoolique de la base libre. Il se dépose, de la solution alcoolique, en lamelles incolores et transparentes.

L'*oxalate*,

$$C^{18}H^{14}Az^2.C^4H^2O^8,$$

se précipite sous forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on mêle à froid des dissolutions alcooliques de la base et d'acide oxalique (F.).

Diacéto-mésitylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{18}Az^2O^4 = (C^4H^2O^2)^2(C^{18}H^{14}Az^2)$.
Atom. . . $C^{13}H^{18}Az^2O^2 = (CH^3)^3.C^6H(AzH.C^2H^3O^2)^2$.

On chauffe l'amine, pendant quelques heures, avec de l'acide acétique glacial (Ladenburg).

Elle cristallise en longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, ne fondant pas encore à 360°, mais pouvant être subli-

mées, en se décomposant partiellement. L'acide chlorhydrique étendu ne la dissout pas. Elle ne donne pas de sels avec les acides.

Nitromésitylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az^{3}O^{4} = C^{18}H^{13}(AzO^{4})Az^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{13}Az^{3}O^{2} = (CH^{3})^{3}.C^{6}(AzO^{2})(AzH^{2})^{2}$.

Elle prend naissance par l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré sur la dinitromésitylamine, dissoute dans l'alcool ammoniacal.

La solution du chlorhydrate, additionnée d'ammoniaque, laisse déposer un précipité jaune, amorphe, à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Dissous dans l'eau bouillante, il se dépose par le refroidissement en lames orangées, assez volumineuses ; à l'évaporation spontanée, le soluté alcoolique abandonne de magnifiques cristaux rouges, doués d'un grand éclat. Ces cristaux, qui fondent à 185°, appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique.

La nitromésitylène-diamine est une base bien caractérisée.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{9}H^{9}(AzO^{2})(AzH^{2})^{2}.2HCl,$$

cristallise en tables carrées, incolores ou jaunâtres, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

II. Cumylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{14}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{14}Az^{2} = (C^{3}H^{7}).C^{6}H^{3}(AzH^{2})^{2}$.

Produit de réduction du dinitrocumène par le fer et l'acide acétique.
Base cristalline, fusible à 47° (Hofmann).

V

BASES $C^{20}H^{16}Az^{2}$.

I. Diéthylkétine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{16}Az^{2} = C^{4}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2})]$.
Atom. . . $C^{10}H^{16}Az^{2} = Az \begin{matrix} \diagup C(CH^{3}) . (CH^{3})C \diagdown \\ \diagdown C(C^{2}H^{5}).(C^{2}H^{5})C \diagup \end{matrix} Az$.

(Voyez p. 1212.)

II. Base $C^{20}H^{16}Az^2$.

Accompagne la base $C^{16}H^{12}Az^2$ dans les eaux-de-vie de betterave (Schrötter).

VI

BASES $C^{24}H^{20}Az^2$.

Dipropylkétine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{20}Az^2 = C^6H^6[C^6H^6(C^{12}H^8Az^2)]$.
Atom. . . $C^{12}H^{20}Az^2 = Az \left\langle \begin{matrix} C(CH^3).(CH^3)C \\ C(C^3H^7).(C^3H^7)C \end{matrix} \right\rangle Az$

(Voyez p. 1213.)

VII

Spartéine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{26}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{26}Az^2$.

Alcali volatil retiré par Stenhouse du *Spartium scoparium* (Voy. : *Chastaing*, Alcaloïdes naturels, p. 142 ; 6e fascicule, 2e section, t. VIII).

CHAPITRE XIX

BASES $C^{2n}H^{2n-6}Az^2$.

I

BASES $C^{14}H^8Az^2$.

Benzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^7H^8Az^2 = C^6H^5.C(AzH).AzH^2$.

Syn : *Benzinilimide.*

Cette base a été obtenue par Pinner et Klein en prenant pour point de départ le *chlorhydrate de l'éther isobutylique du benzimide,*

$$C^8H^8(C^{14}H^7Az).HCl,$$

en atomes,

$$C^6H^5.C(AzH).C^4H^9.HCl.$$

On traite ce chlorhydrate par l'ammoniaque alcoolique, en évitant avec soin toute élévation de température ; en évaporant dans le vide la solution, séparée du sel ammoniac, il reste une masse cristalline, baignée par un liquide oléagineux, l'éther isobutylique du benzimide, qu'on enlève par l'éther, ce véhicule ne touchant pas aux cristaux. On redissout ceux-ci dans l'alcool, qui les abandonne en aiguilles brillantes, aplaties, soyeuses et incolores, ayant pour composition $C^{14}H^8Az^2.HCl$. On obtient la base libre en traitant la solution aqueuse de ce sel par une lessive concentrée de soude ; on agite avec de l'éther et on évapore celui-ci à basse température.

La benzénylamidine est une masse blanche, fibreuse, cristalline, fondant à 75-80°, en se transformant en un liquide huileux. Elle est déliquescente et peu stable, car elle s'altère à l'air, en se résinifiant. Elle est peu soluble dans l'eau,

encore moins dans l'éther, facilement dans l'alcool. Sa saveur et sa réaction sont fortement alcalines.

Sous l'influence de la chaleur, elle perd de l'ammoniaque et se transforme en *cyaphénine* $(C^{14}H^{5}Az)^{n}$ polymère du benzonitrile. Il se forme en même temps un autre corps, qui paraît être le *dibenzinido-imide*, $C^{28}H^{13}Az^{3}$.

Traité par une solution de nitrate d'argent, le chlorhydrate de benzénylamidine fournit le nitrate soluble du composé argentique $C^{14}H^{7}AgAz^{2}$, que la soude caustique précipite sous la forme d'une masse blanche, très soluble dans l'ammoniaque.

Avec l'iodure d'éthyle, on obtient le dérivé suivant.

Éthylbenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^{2} = C^{4}H^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{9}H^{12}Az^{2} = C^{6}H^{5}.C(Az.C^{2}H^{5}).AzH^{2}$.

On l'obtient en chauffant la base à 100° avec de l'iodure d'éthyle (P. et K) C'est un liquide huileux, fortement basique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{12}Az^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

qui s'obtient au moyen du chlorhydrate et du chlorure platinique, cristallise en gros prismes, fusibles à 159°, assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Dibenzényl-triamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Az^{3} = [C^{6}H^{5}.C(AzH)]^{2}AzH$.

Syn. : *Dibenzénylimido-imide.*

On prépare ce dérivé en faisant bouillir la base avec 4 à 5 fois son poids d'anhydride acétique :

$$2C^{14}H^{8}Az^{2} = AzH^{3} + C^{28}H^{13}Az^{3}.$$

Dans cette réaction, il y a en outre formation d'acétamide et d'acide acétique :

$$2C^{14}H^{8}Az^{2} + C^{8}H^{6}O^{6} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{4}H^{5}AzO^{2} + C^{14}H^{13}Az^{3}.$$

La benzényltriamine cristallise en longues aiguilles incolores, fondant à 108-109°, sans décomposition.

Benzolsulfobenzamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^{2}.S^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^{2}.SO^{2} = C^{6}H^{5}.CAz(SO^{2}.C^{6}H^{5})(AzH^{2})$.

Résulte de l'action du carbonate d'ammonium sur le chlorure qu'on obtient en traitant par le perchlorure de phosphore le benzoylbenzolsulfamide.

Elle cristallise dans l'alcool en lamelles ou en tablettes rhombiques, qui fondent à 135° (Wallach et Gössemann). Elle est insoluble dans l'eau froide, fort peu dans l'ammoniaque, ce qui la différencie du benzoylbenzosulfamide.

PHÉNYLBENZÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^{2} = C^{12}H^{4}(C^{14}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^{2} = C^{6}H^{5}.C(AzH).AzH(C^{6}H^{5})$.

Elle prend naissance, en même temps que la diphénylbenzamidine, lorsqu'on chauffe le thiobenzamide, $C^{14}H^{7}AzS^{2}$, avec du chlorhydrate d'aniline, ou mieux en chauffant le benzonitrile à 230° avec du chlorhydrate d'aniline.

Masse cristalline, grenue, fondant à 111-112°, peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool et dans l'éther. A la sublimation, elle se dédouble en aniline et en benzonitrile. Réduite par l'amalgame de sodium, elle se transforme en benzylidène-phényldiamine. Chauffée dans un courant d'hydrogène sulfuré, elle fournit de l'ammoniaque et du thiobenzamide; enfin, avec le sulfure de carbone, vers 120-130°, elle donne du thiobenzanilide et du sulfocyanure de phénylbenzénylamidine (B.).

Le *chlorhydrate* est un sel sirupeux, insoluble dans l'éther.

L'*azotate* cristallise en mamelons.

L'*oxalate* est en cristaux aiguillés.

DIPHÉNYLBENZÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{16}Az^{2} = C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{14}H^{8}Az^{2})]$.
Atom. . . $C^{19}H^{16}Az^{2}$.

1° Symétrique.

$C^{6}H^{5}.C(Az.C^{6}H^{5}).AzH(C^{6}H^{5})$.

Ce corps a été découvert par Gerhardt en 1858[1].

1. *Ann. Phys. et Chim.*, t. LIII, p. 308 (3e série).

En traitant le benzoylanilide (benzanilide de Gerhardt) par le perchlorure de phosphore, il se produit, en chauffant légèrement, une vive réaction, avec dégagement d'acide chlorhydrique et de chloroxyde de phosphore. On se débarrasse du perchlorure en chauffant la matière, qui s'est fluidifiée, avec un peu de phosphore. Il reste comme résidu une masse visqueuse, qui constitue le chlorure de benzanilidyle.

Chauffé avec de l'aniline en excès, ce chlorure dégage de l'acide chlorhydrique et on obtient un produit cristallin, la diphénylbenzénylamidine symétrique :

$$1^{o} \quad C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az) + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + HCl + C^{26}H^{10}AzCl.$$
$$2^{o} \quad C^{26}H^{10}AzCl + C^{12}H^{7}Az = HCl + C^{38}H^{16}Az^{2}.$$

Hoffmann conseille l'emploi de trois molécules de benzanilide avec trois molécules de chlorhydrate d'aniline et une molécule de perchlorure de phosphore :

$$C^{12}H^{7}Az.HCl + C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az) = H^{2}O^{2} + C^{38}H^{16}Az^{2}.HCl.$$

On peut encore faire réagir l'aniline sur le benzotrichlorure $C^{14}H^{5}Cl^{3}$ (Limpricht, Döbner). Enfin, elle prend aussi naissance, à côté de la phénylbenzénylamidine, lorsqu'on chauffe le thiobenzamide avec du chlorhydrate d'aniline, ou le benzonitrile avec ce dernier sel (Bernthsen).

Elle cristallise en aiguilles, fusibles à 144° (Wellach) ; elle est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par une ébullition prolongée avec l'alcool aqueux, elle se dédouble en benzanilide et en aniline :

$$C^{38}H^{16}Az^{2} + 2H^{2}O^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az) + C^{12}H^{7}Az.$$

Chauffée avec du sulfure de carbone, à 130-140°, elle engendre du thiobenzanilide et du phénylsénévol (B.). Avec l'acide chlorhydrique concentré, il y a production d'acide benzoïque et d'aniline :

$$C^{38}H^{16}Az^{2} + 2H^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{4} + 2C^{12}H^{7}Az.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{38}H^{16}Az^{2}.HCl,$$

est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool ; il est insoluble dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{38}H^{16}Az^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

cristallisé dans l'eau en fines aiguilles jaunes (Döbner).

Le *picrate*,

$$C^{38}H^{16}Az^{2}.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$$

se présente également sous forme d'aiguilles jaunes (D.).

Phénylbenzolsulfobenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{16}Az^2.S^2O^4$.
Atom. . . $C^{19}H^{16}Az^2.SO^2 = C^6H^5.C(SO^2.C^6H^5).AzH(C^6H^5)$.

Se prépare en faisant réagir l'aniline sur le chlorure qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur le benzoylsulfophénylamide.

Corps fusible à 138-139°, donnant à la distillation sèche de l'acide sulfureux, du benzonitrile, de la diphénylamine :

$$C^{38}H^{16}Az^2.S^2O^4 = S^2O^4 + C^{14}H^5Az + C^{12}H^4[C^{12}H^4(AzH^3)].$$

On remarquera ici la formation d'une amine secondaire par un procédé nouveau, applicable sans doute à la production des amines tertiaires (Wallach et Gösseman).

Diphényl-p-nitrobenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{15}Az^3O^4 = C^{38}H^{15}(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{15}Az^3O^2 = C^6H^4(AzO^2).C.(Az.C^6H^5).AzH(C^6H^5)$.

Dérivé nitré obtenu par Weith en chauffant à 180° un mélange de 3 molécules d'acide p-nitrobenzoïque avec 6 molécules d'aniline et 2 molécules de protochlorure de phosphore.

Diphényl-p-amidobenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{17}Az^3$.
Atom. . . $C^{19}H^{17}Az^3 = C^6H^4(AzH^2).C.(AzC^6H^5).AzH(C^6H^5)$.

Syn. : *Carbotriphényltriamine.*

Ce corps a été préparé synthétiquement par Hoffmann, dès l'année 1858, en faisant réagir l'aniline sur le perchlorure de carbone, C^2Cl^4. Basset l'obtint ensuite au moyen du chloropicrine et de l'aniline. Il a été d'abord considéré comme une triphénylguanidine, mais Weith a établi sa véritable nature en démontrant que c'est un produit de réduction de la diphényl-p-nitrobenzénylamidine, c'est-à-dire l'amidine diphénylée de l'acide amidobenzoïque.

Pour éviter la formation des produits secondaires, lorsqu'on emploie la méthode d'Hoffmann (action de $PhCl^3$ sur un mélange d'acide et d'amine), Weith emploie l'acide p-nitrobenzoïque et amide ensuite le produit de la réaction.

$$3C^{14}H^5(AzO^4)O^4 + 6C^{12}H^7Az + 2PhCl^3 = 2PhH^3O^6 + 6HCl + 3C^{38}H^{15}(AzO^4)Az^2$$
$$C^{38}H^{15}(AzO^4)Az^2 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{38}H^{15}(AzH^2)Az^2.$$

Le mélange d'acide nitré, d'aniline et de chlorure de phosphore est chauffé pendant 2 heures au bain d'acide, à 180-190°. L'eau enlève au produit de la réaction du chlorhydrate de rosaniline et une matière colorante bleue, qui ressemble beaucoup à la violaniline. On fait bouillir le résidu avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer les produits secondaires; puis, on réduit la solution par l'étain et l'acide chlorhydrique; on évapore à siccité pour enlever l'excès d'acide, et on décolore le résidu par le noir lavé: il se sépare bientôt de longues aiguilles de chlorhydrate de carbotriphényltriamine.

Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans l'eau chaude, surtout en présence de l'acide chlorhydrique. Il fond à 280-282° et peut se sublimer au-dessous de cette température.

La base libre, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fond à 198°. Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores.

Sous l'influence des acides étendus, de l'acide chlorhydrique par exemple, elle se résout, vers 190-195°, en acide carbonique et en aniline; mais si on chauffe seulement pendant 12 à 15 heures, à 155-160°, les tubes contiennent un résidu peu coloré, formé de chlorhydrate d'aniline et d'acide p-amidobenzoïque :

$$C^{38}H^{17}Az^3 + 2H^2O^2 = C^{14}H^5(AzH^2)O^4 + 2C^{12}H^7Az.$$

On sait d'ailleurs que l'acide p-amidobenzoïque, chauffé à 180° avec de l'acide chlorhydrique, se dédouble en acide carbonique et en aniline :

$$C^{14}H^5(AzH^2)O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^7Az.$$

La triphénylguanidine α occupe le premier rang dans une série de bases isomériques, dont la rosaniline est le dernier terme. La carbotriphényltriamine constitue le 2e terme intermédiaire, les autres bases prévues par la théorie n'ayant pas encore été obtenues. Dans la notation atomique, Weith exprime ces isoméries par les formules suivantes :

I

$$C\begin{array}{l} \diagup Az \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown C^6H^5 \end{array} \\ = Az\ .\ C^6H^5 \\ \diagdown Az \begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown H \end{array} \end{array}$$

α-triphénylguanidine.

II

$$C\begin{array}{l} \diagup C^6H^4.AzH^2 \\ = Az\ .\ C^6H^5 \\ \diagdown Az \begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown H \end{array} \end{array}$$

Carbotriphényltriamine.

III

$$C\begin{array}{l} \diagup C^6H^4.AzH^2 \\ = Az.C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^4.AzH^2 \end{array}$$

IV

$$C\begin{array}{l} \diagup Az \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown C^6H^5 \end{array} \\ \begin{array}{l} \diagup C^6H^4 \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{array} \\ \diagdown Az \begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown H \end{array} \end{array}$$

V

$$C\begin{array}{l} \diagup C^6H^4.AzH^2 \\ \begin{array}{l} \diagup C^6H^4 \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{array} \\ \diagdown Az \begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown H \end{array} \end{array}$$

VI

$$C\begin{array}{l} \diagup C^6H^4.AzH^2 \\ \begin{array}{l} \diagup C^6H^4 \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{array} \\ \diagdown C^6H^4.AzH^2 \end{array}$$

Rosaniline.

Le *chlorhydrate de diphényl-p-amidobenzénylamidine*,

$$C^{38}H^{17}Az^{3}.HCl,$$

cristallise en aiguilles ou en prismes, plus solubles dans les acides étendus que dans l'eau pure.

Le *chloroplatinate* a pour formule :

$$C^{38}H^{17}Az^{3}.HCl.PtCl^{2}.$$

2° Dissymétrique.

$$C^{6}H^{5}.C(AzH)\ Az(C^{6}H^{5})^{2}.$$

Syn. : *Isodiphénylbenzénylamidine.*

On chauffe à 180-190° du benzonitrile avec du chlorhydrate de diphénylamine ; après plusieurs jours, on obtient une masse brune, en grande partie soluble dans l'eau. La base dissoute est traitée par l'éther ou le chloroforme, puis précipitée par l'ammoniaque (Bernthsen). Elle est isomérique avec la benzényldiphénylamidine symétrique :

	Symétrique.	Dissymétrique.
Solubilité dans l'alcool et la benzine.	Notable.	Plus grande.
Réaction.	Neutre.	Alcaline.
Point de fusion.	144°	112°
Forme cristalline	Aiguilles ou prismes minces.	Prismes volumineux et brillants.
Solubilité du chlorhydrate dans l'eau.	Faible.	Très grande.

L'isodiphénylbenzénylamidine est une base forte, qui attire l'acide carbonique de l'air. Chauffée à 135°, dans un courant d'hydrogène sulfuré, elle se dédouble en diphénylamine, thiobenzamide, diphénylthiobenzamide et ammoniaque. Traitée par le sulfure de carbone, vers 140°, elle fournit du diphénylthiobenzamide et du sulfocyanure d'isodiphénylbenzénylamidine,

$$C^{38}H^{16}Az^{2}.C^{2}AzS,SH.$$

Chauffée avec de l'eau, vers 180°, et un peu d'acide chlorhydrique, elle se transforme en ammoniaque et en diphénylbenzamide, dernier corps qui fournit par déshydratation la base $C^{38}H^{13}Az$, dérivant de la benzénylisodiphénylamine, par perte d'ammoniaque :

$$C^{38}H^{17}Az^{2} = AzH^{3} + C^{38}H^{14}Az.$$

D'ailleurs, lorsqu'on fait réagir le chlorhydrate de diphénylamine sur le benzonitrile, à une température élevée, vers 280°, on obtient la base $C^{38}H^{17}Az$ (B.).

Le *chlorhydrate d'isodiphénylbenzénylamidine*,

$$C^{38}H^{16}Az^2.HCl,$$

cristallise en aiguilles ou en prismes monocliniques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, fondant à 223°.

Le *chloroplatinate* a pour formule :

$$C^{38}H^{16}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

Le *nitrate*, qui est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, fond à 213-215°, en se décomposant.

Le *sulfocyanate* cristallise en fins prismes, peu solubles dans l'eau, fusibles à 202°,5-203°,5.

Méthylisodiphénylbenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^2H^2(C^{38}H^{16}Az^2)$.
Atom. . . $C^{20}H^{18}Az^2 = C^6H^5.C(Az.CH^3).Az(C^6H^5)^2$.

Obtenue par Bernthsen en chauffant à 130° l'isodiphénylbenzénylamidine avec de l'iodure de méthyle.

Liquide sirupeux, dont le chlorhydrate est sous forme d'une masse déliquescente.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{40}H^{18}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est une poudre jaune.

Nitroso-isodiphénylbenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{15}(AzO^2)Az^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{15}(AzO)Az^2 = C^6H^5.C[Az(AzO)].Az(C^6H^5)^2$.

Se prépare en attaquant l'isodiphénylbenzénylamidine par l'éther éthyl ou amylnitreux.

Poudre cristalline, fusible à 167-169°, soluble dans l'alcool, insoluble dans les acides.

P-TOLYLBENZÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2 = C^{14}H^6(C^{14}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C(Az.C^6H^4.CH^3).AzH^2$.

Elle prend naissance, en même temps que la ditolylbenzénylamidine, lorsqu'on chauffe à 220-240° le benzonitrile avec le chlorhydrate de p-toluidine (B.).
Elle cristallise dans l'alcool en tables, solubles dans l'alcool, fusibles à 99-99,5°.

Le *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{28}H^{14}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

L'*oxalate* cristallise en petites aiguilles, à peine solubles dans l'éther, un peu mieux dans l'alcool, moins facilement dans l'eau.

Amidotolylbenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az^3 = C^{28}H^{13}(AzH^2)Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az^3 = C^6H^5.C(AzH).AzH.C^6H^3(AzH^2)CH^3$.

Syn. *Benzénylamidocrésylamidine.*

On chauffe à 180-190° une molécule de dichlorhydrate d'α-tolyldiamine avec deux molécules de benzonitrile ; à la fin, on retrouve la moitié de ce dernier corps, et on obtient une base $C^{28}H^{15}Az^3$, qui cristallise en petites aiguilles blanches, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 212°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{15}Az^3,HCl,$$

cristallise en petites tables prismatiques, clinorhombiques ou du type anorthique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{15}Az^3.HCl.PtCl^2,$$

se présente sous forme de lamelles jaunes,

Le *chromate* est peu soluble (Bernthsen et Trompetter).

P. Toluolsulfobenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2.S^2O^4$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2.SO^2 = C^6H^5.C(AzH).AzH(SO^2.C^6H^4CH^3)$.

Obtenue par Wolkow en faisant réagir le carbonate d'ammonium sur le chlorure qu'on obtient en traitant le p-toluolsulfamide par le perchlorure de phosphore.

Elle cristallise dans l'alcool en tablettes, fusibles à 114°, insolubles dans l'eau, l'ammoniaque et les carbonates alcalins.

Nitro-p-toluolsulfobenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}(AzO^4)Az^2.S^2O^4$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}(AzO^2)Az^2.SO^2$.

S'obtient comme la précédente, au moyen du chlorure nitré correspondant et du carbonate d'ammonium (W.).

Cristaux jaunes, solubles dans l'alcool, à peine dans l'eau, fusibles à 122-123°

Benzolsulfo-p-tolylbenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{18}Az^2.S^2O^4$.
Atom. . . $C^{20}H^{18}Az^2.SO^2 = C^6H^5.CAz(SO^2.C^6H^5).AzH(C^6H^4.CH^3)$.

Obtenue par Wallach et Gössemann au moyen du chlorure correspondant et de la p-toluidine.

Prismes monocliniques (Bodewig), fusibles à 145-146°.

Di-p-tolylbenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{20}Az^2 = C^6H^5.C(Az.C^6H^4.CH^3).AzH(C^6H^4.CH^3)$.

On chauffe des quantités équimoléculaires de monochlorhydrate de tolyldiamine et de benzonitrile (B.).

Cristaux aiguillés, en prismes, fusibles à 131°, assez solubles dans l'alcool.

Le *chlorhydrate* est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, surtout en présence de l'acide chlorhydrique ; sa solution, d'un rouge foncé, colore la peau en jaune.

Le *chloroplatinate* est un précipité amorphe, ayant pour formule

$$C^{42}H^{20}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Cymolsulfobenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{20}Az^2.S^2O^4$.
Atom. . . $C^{17}H^{20}Az^2SO^2 = C^6H^5.C(AzH).AzH(SO^2.C^{10}H^{13})$.

Obtenue par Wolkow en faisant réagir le carbonate d'ammonium sur le chlorure correspondant.

Lamelles brunes, fusibles à 188°.

II

BASES $C^{16}H^{10}Az^2$.

I. Phénylacétamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^2 = C^{12}H^4(C^4H^6Az^2)$.
Atom. . . $C^8H^{10}Az^2 = C^6H^5.CH^2.C(AzH).AzH^2$.

Syn. *Phénylacédiamine.*

Lorsqu'on fait réagir, sur le cyanure de phényle, l'hydrogène sulfuré, en présence de l'ammoniaque, il se fait deux produits : le *thiophénylacétamide*,

$$C^{12}H^4[C^4H^3(AzH^2)S^2]$$

et un corps qui a pour formule

$$C^{32}H^{20}Az^4S^2H^2O^6,$$

dernier composé qui résulte de l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur le premier :

$$C^{12}H^4[C^4H^3(AzH^2)S^2] + 2AzH^3 + 4O^2 = H^2O^2 + C^{32}H^{22}Az^4.S^2O^6.$$

Ce composé cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, fragiles; dans l'eau, en prismes épais, souvent creux ; il est à peine soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante. Traité par l'acétate de plomb, il fournit un précipité d'hyposulfite de plomb.

Les acides le décomposent en mettant en liberté du soufre et une nouvelle base, la phénylacétamidine,

$$C^{16}H^{10}Az^2.$$

Cette base se produit facilement par la désulfuration, au moyen du sublimé, d'un mélange de thiophénylacétamide et d'ammoniaque :

$$C^{12}H^4[C^4H^3(AzH^2)S^2] + 2AzH^3 + 2HgCl = 2HgS + AzH^4Cl + C^{12}H^4(C^4H^6Az^2).HCl.$$

La synthèse de la base par un sel ammoniacal et le cyanure de benzyle ne réussit pas : il se fait un mélange de phénylacétamide et de l'amide du sel ammoniacal.

Le *chlorhydrate de phénylacétamidine* est un sel sirupeux, qui finit à la longue par cristalliser dans le vide.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^{10}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en minces tables jaunes.

L'*hyposulfite*,

$$(C^{16}H^{10}Az^2)^2.S^2H^2O^6.$$

est en prismes monocliniques ou en aiguilles, fondant à 199-198°, en se décomposant.

L'*azotate* est cristallisable.

L'*acétate*,

$$C^{16}H^{10}Az^2.C^4H^4O^4,$$

obtenu par double décomposition entre l'hyposulfite et l'acétate de plomb, cristallise dans l'alcool en aiguilles étoilées, brillantes, fusibles à 195°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

L'*oxalate*,

$$(C^{16}H^{10}Az^2)^2.C^4H^2O^8,$$

cristallise en prismes ou en aiguilles feutrées, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, davantage dans l'eau.

Phényl-phénylacétamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2 = C^{12}H^4(C^{16}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = C^6H^5.CH^2.C(Az.C^6H^5).AzH^2$.

Syn. *Phénylacétophénylamimide.*

Lorsqu'on chauffe le thiophénylacétamide avec du sel ammoniac, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et on obtient le chlorhydrate d'une nouvelle base, qui

se produit aussi avec facilité par l'action du chlorhydrate d'aniline sur le cyanure de benzyle, à une température de 240° :

$$C^{16}H^{7}Az + C^{12}H^{7}Az.HCl = C^{28}H^{14}Az^{2}.HCl.$$

On l'obtient encore par la désulfuration, au moyen de l'iode, d'un mélange d'aniline et de thiophénylacétamide.

Elle cristallise en petites aiguilles, fusibles à 128-129°, sublimables en longues aiguilles. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. A l'ébullition, l'alcool aqueux la dédouble en aniline et en amide de l'acide α-toluylique.

C'est une base énergique, dont la plupart des sels sont incristallisables.

Le *chlorhydrate*, le *chloroplatinate*, l'*oxalate*, l'*acétate* sont oléagineux.

L'*azotate* seul a été obtenu à l'état cristallin (Bernthsen).

P-tolylphénylacétamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^{2} = C^{14}H^{6}(C^{16}H^{10}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^{2} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.C(Az.C^{6}H^{4}.CH^{3})AzH^{2}$.

Syn. : *Phénylacétocrésylamimide.*

Se prépare comme la base précédente, en remplaçant l'aniline par la p-toluidine (B.).

Elle cristallise en prismes volumineux, probablement tricliniques, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; elle fond à 118-119° et peut être sublimée. Ses sels sont aisément cristallisables.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{30}H^{16}Az^{2}.HCl,$$

est en petits cubes, peu solubles dans l'eau froide.

Le *chloroplatinate* se dépose en petits prismes rayonnés, jaunes, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool.

L'*azotate* cristallise en longues aiguilles déliées.

II. Éthénylphénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{8}H^{10}Az^{2} = CH^{3}.C(Az.C^{6}H^{5}).AzH^{2}$.

(Voyez p. 457.)

III. Oxalallyline.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^8H^{10}Az^2$.

Le dérivé chloré,

$C^{16}H^9ClAz^2$,

a été signalé par Wallach et Strecker[1].

III

BASES $C^{18}H^{12}Az^2$.

I. Base $C^{18}H^{12}Az^2$.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^2$
Atom. . . $C^9H^{12}Az^2 = (CH^3)^2.Az(C^6H^5) : Az.CH)$ (?).

(Voyez : *Action du bioxyde d'azote sur la diméthylaniline*, p. 430.)

II. Éthényltolylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^9H^{12}Az^2 = CH^3.C(AzH).AzH.C^7H^7$.

(Voyez p. 620.)

IV

BASES $C^{20}H^{14}Az^2$.

Nicotidine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{14}Az^2$.

Lorsqu'on attaque à chaud 5 parties de m-dipyridyle par 22 parties de

1. *Soc. ch.*, t. XXXV, p. 237. 1881.

grenaille d'étain et de l'acide chlorhydrique concentré, il ne se dégage presque pas d'hydrogène. En traitant ensuite le liquide par l'hydrogène sulfuré, on obtient à l'évaporation un chlorhydrate cristallisé, d'où l'on extrait la base par la potasse :

$$C^{20}H^{8}Az^{2} + 3H^{2} = C^{20}H^{14}Az^{2}.$$

Cette base, qui est isomérique avec la nicotine, bout à 287-289° (non corr). C'est un liquide épais, jaune, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, doué d'une réaction alcaline. Son odeur est désagréable et rappelle celle de la ciguë.

Le *chlorhydrate* est cristallisé.

Le *picrate* fond à 202-203°.

Le *chloroplatinate* a la même formule que celui de la nicotine ; la nicotidine est un poison violent (Exner).

V

BASES $C^{30}H^{24}Az^{2}$.

(Voyez : *Tétrolditolyle*, $C^{36}H^{18}Az^{2}$, p. 1353.)

CHAPITRE XX

AMIDINES ET ALDÉHYDINES.

BASES $C^{2n}H^{2n-8}Az^2$.

Les bases qui répondent à cette formule sont des amidines, c'est-à-dire le anhydrides des dérivés acides des o-diamines de la formule générale :

$$C^{24}H^{2n-8}(AzH^2)^2.$$

On les obtient en faisant bouillir les o-diamines avec les acides organiques, ou encore par réduction des dérivés acides des bases o-nitrées, par l'étain et l'acide chlorhydrique. C'est ainsi que l'o-nitroacétanilide donne par réduction, non pas l'amidoacétanilide, comme on devait s'y attendre, mais bien l'éthényl-phénylénamidine, c'est-à-dire son anhydride :

$$C^4H^2O^2[C^{12}H^6(AzO^4)Az] + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^4H^2O^2[C^{12}H^6(AzH^2)Az]$$
$$C^4H^2O^2[C^{12}H^6(AzH^2)Az] = H^2O^2 + C^4[C^{12}H^6(AzH^2)Az].$$

Ces amidines sont solides, en général solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Elles ont un point d'ébullition élevé et se volatilisent à une température encore plus haute. Ce sont des bases monoacides, très stables, formant avec les acides des sels solubles dans l'eau ; chose curieuse, les nitrates sont généralement les moins solubles.

Suivant Hübner, il n'y a que les o-diamines qui soient susceptibles de donner naissance à ces amidines. Ce fait a été confirmé par les recherches de Ladenburg sur les phénomènes de condensation dans l'orthosérie. Ainsi la mésitylène-diamine, chauffée pendant quelques heures avec l'acide acétique, ne fournit pas l'éthényl-mésitylène-diamine, mais simplement la diacétomésitylène-diamine. En un mot, les composés aromatiques appartenant à la série *ortho* subissent dans leurs transformations des condensations intérieures, qui n'ont pas lieu avec les dérivés *méta* et *para*.

I

AMIDINES DÉRIVÉES DE L'O-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

I. Méthénylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6Az^2$.
Atom. . . $C^7H^6Az^2 = CH \langle \begin{smallmatrix} AzH \\ Az \end{smallmatrix} \rangle C^6H^4$.

Préparée par Wundt en chauffant l'o-phénylène-diamine avec l'acide formique :

$$C^2H^2O^4 + C^{12}H^8Az^2 = 2H^2O^2 + C^{14}H^6Az^2.$$

Base monoacide qui cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques (Sadebeck), fusibles à 167°, bouillant au-dessus de 360°. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool; par l'évaporation lente d'un soluté alcoolique, elle se dépose en beaux cristaux.

Ses sels sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool ; le soluté chlorhydrique est précipité par l'ammoniaque.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^6Az^2.HCl,$$

qui cristallise avec une molécule d'eau, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^6Az^2.HCl,PtCl^2,$$

est soluble dans l'eau et cristallise bien.

Le *chloraurate*,

$$C^{14}H^6Az^2,HCl.Au^2Cl^3$$

est sous forme de beaux cristaux jaunes (W.).

II. Éthénylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^8H^8Az^2 = CH^3.CH \langle \begin{smallmatrix} AzH \\ Az \end{smallmatrix} \rangle C^6H^4$.

Elle prend naissance :

1° En réduisant par le zinc et l'acide acétique l'o-nitracétanilide (Hübner);

2° En réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'acéto-p-brom-o-nitranilide (Hübner);

3° En faisant bouillir l'o-phénylène-diamide avec l'acide acétique (Ladenburg) :

$$C^4H^4O^4 + C^{12}H^8Az^2 = 2H^2O^2 + C^{16}H^8Az^2.$$

Elle cristallise en longues aiguilles, fusibles à 170° (H.), à 175° (L.). Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^8Az^2.HCl,$$

cristallise en aiguilles extrêmement solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^8Az^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en aiguilles orangées, peu solubles.

Le *sulfate*,

$$C^{16}H^8Az^2,S^2H^2O^8,$$

est en aiguilles incolores, déliquescentes.

Le *nitrate*,

$$C^{16}H^8Az^2.AzO^6H,$$

se présente sous forme d'aiguilles plus ou moins jaunâtres, relativement beaucoup moins solubles que les cristaux précédents (Hübner et Rudolph).

Éthénylbromophenylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^7BrAz^2.$
Atom. . . $C^8H^7BrAz^2 = CH^3.CH \langle {AzH \atop Az} \rangle C^6H^3Br.$ }

Elle a été préparée par Remmers, en attaquant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'o-nitro-p-bromacétanilide. Il se fait un chlorhydrate, dont on met la base en liberté par l'ammoniaque, après avoir précipité l'étain dissous par l'hydrogène sulfuré.

Elle cristallise dans l'eau bouillante en lamelles peu solubles à froid, fusibles à 206° ; elle est soluble dans les alcalis.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{7}BrAz^{2}.HCl,$$

très soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, cristallise par évaporation lente en aiguilles dures, rougeâtres.

Le *chloroplatinate*, qui cristallise aussi en aiguilles rougeâtres, est soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool et dans l'éther.

Le *nitrate* est en aiguilles étoilées, incolores, peu solubles.

Éthénylamidophénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{7}(AzH^{2})Az^{2}$.
Atom. . . $C^{8}H^{9}Az^{3} = CH^{3}.C \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown Az \diagup \end{matrix} C^{6}H^{3}.AzH^{2}$.

Syn. *Éthényl-triamidobenzine.*

Ce corps paraît exister sous deux formes isomériques.

1° On fait bouillir la v-triamidobenzine pendant 10 heures, au réfrigérant ascendant, avec de l'acide acétique cristallisable, ce qui donne l'*acétyl-éthényl-triamidobenzine*,

$$C^{4}H^{2}O^{2}(C^{16}H^{9}Az^{3}) + 2H^{2}O^{2}.$$

Ce corps est en cristaux prismatiques, groupés en géodes, très solubles dans l'eau; il fond à 85-90° et perd ses 2 molécules d'eau à 100°. Chauffé brusquement, il laisse dégager de l'acide acétique et il reste une masse vitreuse. Celle-ci, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un sel, le *chlorhydrate d'éthényl-triamidobenzine*,

$$C^{16}H^{9}Az.2HCl + 3Aq,$$

qui cristallise en aiguilles faiblement colorées en rouge, paraissant appartenir au système triclinique. Chauffé à 100°, il perd son eau de cristallisation et une partie de son acide chlorhydrique, mais sans donner naissance à la base libre (Salkowski).

2° On nitre l'acétyl-m-phénylène-diamine et on réduit ensuite par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Il se forme dans cette réaction plusieurs dérivés nitrés, mais leurs produits de réduction sont faciles à séparer, car la moins soluble est précisément l'éthényltriamidobenzine, $C^{16}H^{9}Az^{3}$.

Elle cristallise dans l'eau bouillante et dans l'alcool en longues aiguilles incolores.

Le *chlorhydrate*, qui est très soluble, cristallise en fines aiguilles.

Le *nitrate* est en aiguilles plus larges, moins solubles dans l'eau (Hobrecker).

III. Propénylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^9H^{10}Az^2 = C^2H^5.C \langle {AzH \atop Az} \rangle C^6H^4$.

Obtenue par Wundt en traitant l'o-phénylène-diamine par l'acide propionique. Lamelles solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Elle est très soluble dans l'acide chlorhydrique; le soluté est précipité par l'ammoniaque. Elle fond à 168-169°.

Ses sels sont généralement très solubles.

Le *chlorhydrate*, desséché à 100°, a pour formule

$$C^{18}H^{10}Az^2.HCl.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{10}Az^2.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

perd son eau de cristallisation dans l'air sec.

Le *picrate* est un sel anhydre, qui n'est notablement soluble que dans l'eau chaude (W.)

IV. Anhydro-oxanilide.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{10}Az^4$.
Atom. . . $C^{14}H^{10}Az^4 = C^6H^4 \langle {Az \atop AzH} \rangle C.C \langle {Az \atop AzH} \rangle C^6H^4$.

On réduit à chaud par le zinc et l'acide acétique l'o-nitro-oxanilide.

Il cristallise en aiguilles jaunes, fondant au-dessus de 300°, insolubles dans le sulfure de carbone et la ligroïne, peu solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acétone, assez solubles dans l'acide acétique.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{10}Az^4.2HCl + 2H^2O^2,$$

est susceptible de cristalliser en aiguilles ou en lamelles jaunes.

Le *sulfate*,

$$C^{28}H^{10}Az^4.S^2H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

est en aiguilles fort peu solubles dans l'eau (Hübner).

V. Benzénylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{10}Az^2 = C^6H^5.C \left\langle \begin{array}{c} AzH \\ Az \end{array} \right\rangle C^6H^4$.

On réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique le benzoyl-o-nitranilide.

Tablettes fusibles vers 280°, peu solubles dans l'eau, la benzine et le chloroforme, assez solubles dans l'alcool. Le chlorure de benzoyle est sans action, même à 260°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{10}Az^2.HCl,$$

est en longues aiguilles, très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{10}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est sous forme d'une poudre jaune.

L'*iodhydrate*,

$$C^{26}H^{10}Az^2.HI + H^2O^2,$$

cristallise en longues aiguilles jaunes. Additionné d'une solution alcoolique d'iode, il fournit le composé

$$C^{26}H^{10}Az^2.HI + I^2,$$

qui cristallise en lamelles à reflets verts, perdant leur iode vers 250-255°, sans entrer en fusion; une ébullition soutenue enlève seulement 2 équivalents d'iode. Il est insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

L'*azotate*,

$$C^{26}H^{10}Az^2.AzO^6H,$$

est en longues aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sulfate*,

$$(C^{26}H^{10}Az^2)^2.S^2H^2O^8 + 3Aq,$$

présente les mêmes caractères. Il en est de même de l'*oxalate*.

Benzényldiméthylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^2O = C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az(CH^3)(OH) \diagdown \\ \diagdown\diagdown \quad Az \quad \diagup \end{smallmatrix} C^6H^4$.

Obtenue par Hübner au moyen de l'iodure de méthyle et de la benzénylphénylenamidine; à une température de 180°, on obtient le dérivé

$$C^{30}H^{15}Az^2I.I^2,$$

dont on enlève l'iode par une lessive alcaline.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{30}H^{15}Az^2Cl + H^2O^2,$$

cristallise dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{30}H^{15}Az^2Cl.PtCl^2,$$

est une poudre cristalline, d'un jaune orangé

L'*iodure*,

$$C^{30}H^{15}Az^2I,$$

cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 280°.

Le *periodure*,

$$C^{30}H^{15}Az^2I^3,$$

qui se prépare au moyen d'une dissolution alcoolique d'iode, cristallise dans l'alcool en aiguilles qui fondent à 140-141°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique.

Le *nitrate*,

$$C^{30}H^{15}Az^2.AzO^6,$$

est cristallisé.

Le *sulfate*,

$$C^{30}H^{15}Az^2.HS^2O^8 + H^2O^2,$$

est très soluble dans l'eau.

Benzényléthylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^{26}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{15}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az(C^2H^5) \diagdown \\ \diagdown\diagdown \quad Az \quad \diagup \end{smallmatrix} C^6H^4$.

Se prépare, comme la base précédente, en chauffant vers 180° la benzénylphénylenamidine avec l'iodure d'éthyle, etc.

Le *chlorhydrate* et le *sulfate* sont solubles dans l'eau (H.).

Benzényldiéthylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{20}Az^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{17}H^{20}Az^{2}O = C^{7}H^{5} \langle\!\!\langle \begin{matrix} Az(C^{2}H^{5})^{2}.OH \\ Az \end{matrix} \rangle C^{6}H^{4}$.

Lorsqu'on chauffe à 210°, pendant 4 heures, un mélange d'iodure d'éthyle et de benzénylphénylenamidine, on obtient un *triiodure diéthylique*,

$$C^{34}H^{19}Az^{2}I^{3},$$

qui cristallise en lamelles rouge brun, fusibles à 154-155°, solubles dans l'alcool bouillant.

Chauffé en solution alcoolique avec de l'hydrate de plomb, il se transforme en aiguilles jaunes, représentant le *monoiodure* de la même base,

$$C^{34}H^{19}Az^{2}I,$$

lequel, chauffé avec de la potasse aqueuse, se convertit en *hydroxyde*,

$$C^{34}H^{20}Az^{2}O^{2}.$$

Ce composé, fusible à 132°, est soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et l'essence de pétrole.

L'acide chlorhydrique le transforme en un *chlorure*,

$$C^{34}H^{19}Az^{2}Cl + 2H^{2}O^{2},$$

qui cristallise en tables incolores, perdant leur eau de cristallisation à 125°.

La solution aqueuse de ce *chlorure*, additionnée de chlorure platinique, laisse déposer des cristaux orangés d'un *chloroplatinate*, ayant pour formule

$$C^{34}H^{19}Az^{2}Cl.PtCl^{2}.$$

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique étendu à une solution de l'hydroxyle, on obtient le *sulfate*

$$C^{34}H^{19}Az^{2}.HS^{2}O^{8} + H^{2}O^{2},$$

sel qui se dépose en tablettes incolores, perdant leur eau de cristallisation à 120°.

Benzénylisoamylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{20}Az^2 = C^6H^5.C \langle {}^{Az(C^5H^{11})}_{Az} \rangle C^6H^4$.

Se prépare à 180° au moyen de la benzénylphénylamidine et de l'iodure isoamylique.

Elle cristallise dans l'alcool en tables rhombiques,

Hübner a décrit le *chlorhydrate*, l'*iodhydrate*, l'*azotate* et le *sulfate*.

Benzényldiisoamylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{32}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{23}H^{32}Az^2O = C^6H^5.C \langle {}^{Az(C^5H^{11})^2.OH}_{Az} \rangle C^6H^4$.

Contrairement aux assertions de Pichler, Hübner et Simon ont reconnu que la composition des dérivés diamyliques est analogue à celle des dérivés diéthyliques. Ils ont préparé le triiodure, l'hydroxyle, le chlorure, le chloroplatinate et le nitrate de benzényldiisoamylphénylenamidine.

Le *triiodure* fond à 111-112°.

L'*hydroxyle*, à 90-92°.

Le *nitrate* cristallise en tables incolores, fusibles à 90°.

Benzénylbromophénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^9BrAz^2$.
Atom. . . $C^{13}H^9BrAz^2 = C^6H^5.C.Az^2H.C^6H^3Br$.

Produit de réduction du benzo-p-bromo-o-nitranilide (H.).

Petites aiguilles fusibles à 200°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, formant des sels cristallisables avec les acides.

Benzénylnitrophénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^9(AzO^4)Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^9Az^3O^2 = C^6H^5.C.Az^2H(C^6H^3.AzO^2)$.

Préparée par Hübner en faisant réagir l'acide nitrique concentré sur la benzénylphénylenamidine.

Aiguilles microscopiques, jaunâtres, fusibles à 196°.

Elle est très peu soluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme, soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Base faible.

Benzénylamidophénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{9}(AzH^{2})Az^{2}$.
Atom. . . $C^{13}H^{11}Az^{3} = C^{6}H^{5}.C.Az^{2}H(C^{6}H^{3}.AzH^{2})$.

Produit de réduction du corps précédent par le zinc et l'acide chlorhydrique (H.).

Base diacide, qui cristallise en petites aiguilles, fusibles à 240°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, donnant avec les acides des sels cristallisés.

Benzoylbenzénylamidophénylenamidine.

Formules { Equiv. . . $C^{40}H^{15}Az^{3}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{26}H^{11}Az^{3}) + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{20}H^{15}Az^{3}O + H^{2}O = C^{6}H^{5}.C.Az^{2}H.C^{6}H^{3}.AzH(C^{7}H^{5}O) + H^{2}O$.

Base obtenue par Ruhemann en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la dibenzoylnitrophénylène-diamine.

Elle cristallise en paillettes blanches, très solubles dans l'alcool, commençant à se ramollir vers 125° et fondant à 214°. Elle contient 1 molécule d'eau de cristallisation. Traitée à chaud par une dissolution alcoolique de potasse, elle se résout en acide benzoïque, ammoniaque et phénylène-diamine (ortho?).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{15}Az^{3}O^{2}.HCl,$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Acide benzénylphénylenamidine sulfoné.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{10}Az^{2}.S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{13}H^{9}Az^{2}.SO^{3}H$.

Acide sulfoconjugué, dont les sels de sodium et de baryum sont cristallisables (Hübner).

VI. Tolénylphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Az^{2} = C^{16}H^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Az^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.C \langle {AzH \atop Az} \rangle C^{6}H^{4}$.

Syn. : *Anhydrotoluyl-diamidobenzine.*

On la prépare au moyen de l'o-phénylène-diamine et du chlorure p-toluylique, ou encore en réduisant le p-toluyl-o-nitranilide, $C^{16}H^{6}O^{2}[C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az]$:

$$C^{16}H^{6}O^{2}[C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az] + 3H^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{16}H^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2}).$$

Brüchner a obtenu le même corps en chauffant à 170°, avec de l'acide chlorhydrique concentré, la ditoluyl-o-phénylène-diamine.

Elle cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 268°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Soumise à l'action de l'acide chromique, elle se convertit facilement en acide anhydrobenzamido-p-toluique,

$$C^{28}H^{10}Az^{2}O^{4},$$

en atomes,

$$C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} AzH \\ Az \end{matrix} \right\rangle C.C^{6}H^{4}.CO^{2}H.$$

Le *chlorhydrate* de *tolylphénylenamidine*,

$$C^{28}H^{12}Az^{2}.HCl,$$

peu soluble en présence de l'acide chlorhydrique, cristallise en aiguilles soyeuses, capillaires.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{12}Az^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

est grenu et cristallin.

Le *nitrate*,

$$C^{28}H^{12}Az^{2}.AzO^{6}H,$$

est en fines aiguilles, assez solubles dans l'eau.

Le *sulfate*,

$$(C^{28}H^{12}Az^{2})^{2}S^{2}H^{2}O^{8},$$

cristallise également en fines aiguilles.

VII. Oxybenzénylphénylenamidine.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{26}H^{10}Az^{2}O^{2} = C^{14}H^{2}O^{2}(C^{12}H^{8}Az^{2}). \\ \text{Atom.} \ldots & C^{13}H^{10}Az^{2}O = OH.C^{6}H^{4}.C \left\langle \begin{matrix} AzH \\ Az \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{4}. \end{array} \right.$$

On attaque par l'hydrogène naissant le salicyl-o-nitranilide, qu'on prépare

avec un mélange d'o-nitranilide, d'acide salicylique et de protochlorure de phosphore (Mensching).

Purifiée par distillation, elle se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 222°,5, à peine solubles dans l'eau, peu solubles dans la benzine, davantage dans l'éther et dans l'alcool. Elle se combine aux acides en formant des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{10}Az^2O^2.HCl + H^2O^2,$$

constitue des aiguilles incolores, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le *sulfate*,

$$(C^{26}H^{10}Az^2O^2)^2S^2H^2O^8 + 4H^2O^2,$$

cristallise en aiguilles incolores, plus solubles dans l'alcool que dans l'eau.

VIII. Acide phénylenamidine-p-toluylique.

Formules { Équiv. $C^{28}H^{10}Az^2O^4 + 3Aq.$
Atom. $C^{14}H^{10}Az^2O^2 + 1\frac{1}{2}H^2O = C^6H^4 \langle {AzH \atop Az} \rangle C.C^6H^4.CO^2H + 1\frac{1}{2}H^2O.$

Syn. : *Acide anhydrobenzamidotoluylique.*

Il résulte de l'action oxydante de l'acide chromique sur la tolénylphénylenamidine.

Il est à peine soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante l'abandonne en fines aiguilles, qui retiennent 3 équivalents d'eau; il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles contenant 2 molécules d'eau. Il fond au delà de 300°.

Le *sel de potassium*,

$$C^{28}H^9KAz^2O^4 + 7H^2O^2,$$

est un sel très soluble, cristallisant en aiguilles soyeuses, qui perdent toute leur eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Le *sel de baryum*,

$$C^{28}H^9BaAz^2O^4 + 3H^2O^2,$$

est peu soluble dans l'eau froide. Il cristallise en petites aiguilles enchevêtrées.

Le *sel de calcium* est en fines aiguilles contenant 5 équivalents d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*,

$$C^{28}H^9AgAz^2O^4,$$

est insoluble dans l'eau.

L'*éther éthylique*,

$$C^4H^4(C^{28}H^{10}Az^2O^4),$$

cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, qui fondent à 242-243°.

Anhydrotoluylkétamine.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{18}Az^4O^2$.
Atom. . . $C^{27}H^{18}Az^4O^2 = (C^6H^4.Az^2H.C.C^6H^4)^2.CO$.

On obtient ce dérivé, sous forme d'un produit cristallin, dans la décomposition du phénylénamidine-p-toluylate d'argent par la chaleur :

$$2C^{28}H^9AgAz^2O^4 = Ag^2 + C^2O^4 + O^2 + C^{54}H^{18}Az^4O^2.$$

C'est une base diacide, qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles, fusibles à 277°; elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans les acides étendus, très soluble dans l'alcool.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{54}H^{18}Az^2O^2.2HCl + 2H^2O^2,$$

peu soluble dans l'acide chlorhydrique, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, qui contiennent deux molécules d'eau de cristallisation.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{54}H^{18}Az^2O^2.2HCl,Pt^2Cl^4,$$

est une poudre jaune, insoluble dans l'eau (Brückner — Hübner).

II

AMIDINES DÉRIVÉES DE L'O-TOLUYLÈNE-DIAMINE.

I. Méthényltoluylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^8H^8Az^2 = CH \langle {AzH \atop Az} \rangle C^6H^3.CH^3$.

Syn. : *Méthényl-crésylène-diamine.*

Obtenue par Ladenburg en chauffant simplement l'o-toluylène-diamine, fu-

sible à 89°, avec de l'acide formique. A la distillation, il passe, à une température élevée, une huile qui ne tarde pas à cristalliser :

$$C^{14}H^{10}Az^2 + C^2H^2O^4 = 2H^2O^2 = C^{16}H^8Az^2.$$

Elle cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 98-101°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^8Az^2.HCl,$$

est extrêmement soluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{16}H^8Az^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise dans l'eau bouillante en beaux prismes jaunes (L.)

II. Éthényltoluylenamidine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \quad . \quad C^{18}H^{10}Az^2. \\ \text{Atom.} \quad . \quad . \quad C^9H^{10}Az^2 = CH^3.C \langle {AzH \atop Az} \rangle C^6H^4.CH^3. \end{cases}$$

Elle prend naissance :

1° Lorsqu'on réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique le m-nitro-p-acétotoluide (Hobrecker) ;

2° En chauffant l'o-toluylène-diamine avec de l'acide acétique glacial ;

3° En chauffant le produit qui résulte de l'action de l'o-toluylène-diamine avec l'éther acéto-acétique.

Elle cristallise en tables rhombiques fusibles à 198° ; elle passe à la distillation au-dessous de 360°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate*, qui est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, se dépose en cristaux mamelonnés dans l'acide chlorhydrique concentré. Il est insoluble dans l'éther (H).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{10}Az^2.HCl.PtCl^3,$$

est cristallisable.

Le *nitrate*,

$$C^{18}H^{10}Az^2.AzO^6H,$$

se prépare au moyen de l'acide azotique étendu. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles enchevêtrées (L.).

Éthénylnitrotoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{9}Az^{3}O^{4} = C^{18}H^{9}(AzO^{4})Az^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{9}Az^{3}O^{2} = CH^{3}.C \langle {}^{AzH}_{Az} \rangle C^{6}H^{2}(AzO^{2}).CH^{3}$.

L'éthényltoluylenamidine est attaquée par l'acide nitrique fumant, en formant un dérivé mononitré, qui cristallise en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau chaude, se décomposant avant sa fusion vers 183-185° (Ladenburg).

Éthényléthyltoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{14}Az^{2} = C^{4}H^{4}(C^{18}H^{10}Az^{2})$.
Atom. . . $C^{11}H^{14}Az^{2} = CH^{3}.C \langle {}^{Az(C^{2}H^{5})}_{Az} \rangle C^{6}H^{3}.CH^{3}$.

On chauffe pendant 7 heures environ, vers 150°, une partie de base avec 4 parties d'iodure d'éthyle; on fait bouillir avec de l'eau le produit de la réaction et on transforme l'iodhydrate en azotate, qu'on décompose ensuite par la potasse.

Ce corps, qui devient liquide au-dessus de 30°, cristallise dans l'eau en aiguilles, qui retiennent les éléments de trois molécules d'eau.

Déshydratée sous la chloche sulfurique, elle cristallise dans l'alcool absolu en tablettes fusibles à 93°; elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, notablement volatile avec la vapeur d'eau (Hübner).

L'*iodhydrate*,

$$C^{22}H^{14}Az^{2}.HI + H^{2}O^{2},$$

cristallise en longues aiguilles, qui fondent à 142°. Il perd son eau de cristallisation sur l'acide sulfurique, ou mieux à 120°. Il fond alors à 171°.

Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage à chaud. La lessive de soude l'attaque difficilement.

Éthényldiéthyltoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{20}Az^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{13}H^{20}Az^{2}O = CH^{3}.C \langle {}^{Az(C^{2}H^{5})^{2}(OH)}_{Az} \rangle C^{6}H^{3}.CH^{3}$.

Base obtenue par Hübner, à l'état de periodure, en attaquant à 200-230° l'éthényltoluylenamidine par l'iodure d'éthyle. On opère comme pour les dérivés correspondants de l'o-phénylène-diamine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{19}Az^{2}Cl.PtCl^{2},$$

cristallise dans l'eau en longues aiguilles jaunes fusibles à 218°.

L'*iodure*,

$$C^{26}H^{19}Az^{2}I,$$

qu'on obtient en traitant le periodure par l'hydrate de plomb, cristallise dans l'eau en belles aiguilles, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *periodure*,

$$C^{26}H^{19}Az^{2}I^{3},$$

cristallise dans l'alcool en longues aiguilles brunes, fusibles à 111°; il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique, l'éther et la benzine (H).

III. Penténylltoluylenamidine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{24}H^{16}Az^{2}.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{12}H^{16}Az^{2} = (CH^{3})^{2}.CH.CH^{2}.C\left\langle\begin{array}{c}AzH\\ Az\end{array}\right\rangle C^{6}H^{3}.CH^{3}.\end{array}\right.$$

Produit de réduction, par le zinc et l'acide chlorhydrique, du m-nitro-p-valéryltoluide.

Elle cristallise dans la ligroïne en prismes qui fondent à 145-146°; elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool (Hübner).

IV. Éther acéto-éthényltoluylenamidique.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{26}H^{18}Az^{2}O^{4} = C^{4}H^{4}[C^{4}H^{4}O^{4}(C^{18}H^{10}Az^{2})].\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{13}H^{18}Az^{2}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}\left\langle\begin{array}{c}AzH\\ AzH\end{array}\right\rangle C(CH^{3}).CH^{2}.CO^{2}.C^{2}H^{5}.\end{array}\right.$$

Lorsqu'on mélange à froid l'o-toluylène-diamine avec l'éther acéto-acétique, en quantités équimoléculaires, il se sépare de l'eau et se forme une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne, bouillant au-dessus de 100° :

$$C^{14}H^{10}Az^{2} + C^{4}H^{4}(C^{8}H^{6}O^{6}) = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{18}Az^{2}O^{4}.$$

L'éther ainsi obtenu se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 82°, insolubles dans l'eau. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique : le soluté n'est pas précipité par les alcalis et il est coloré en rouge par le perchlorure de fer.

Chauffé graduellement au bain d'huile, jusqu'à 116°, il abandonne de l'éther acétique et il reste dans la cornue un composé cristallin, qui fond à 198-199°, et qui n'est autre chose que de l'éthényltoluylenamidine (Ladenburg et Rügheimer) :

$$C^{26}H^{18}Az^2O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + C^{18}H^{10}Az^2.$$

V. Anhydro-oxatoluide.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^4$.
Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^4 = CH^3.C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C.C \left\langle \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C^6H^3.CH^3$.

Obtenu par Hübner en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique le dinitroxytoluide.

Fines aiguilles, fusibles à 193°.

VI. Benzényltoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Az^2 = C^{14}H^2(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Az^2 = C^6H^5.C \left\langle \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C^6H^3.CH^3$.

Syn. : *Benzényl-o-crésylène-diamine.*

Ce composé a été obtenu :

1° Par Hübner, en réduisant au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique le benzoyl-m-nitro-p-toluide ;

2° Par Ladenburg et Rügheimer, au moyen de l'acétophénone et de l'o-toluylène-diamine.

Kelbe a obtenu le même composé, renfermant en plus les éléments de l'eau, en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique le mononitrobenzo-p-toluide.

On chauffe au bain d'huile, dans un petit ballon, des quantités équimoléculaires d'acétophénone et de diamine, en laissant graduellement monter la température jusqu'à 180°, température qu'on maintient pendant 36 heures. On obtient ainsi une masse pâteuse, qu'on épuise à chaud par l'acide chlorhydrique étendu. Par le refroidissement, ou même par l'addition d'acide chlorhydrique concentré, il se précipite, sous forme de fines aiguilles, un chlorhydrate, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique étendu, en présence d'un peu de noir. On met la base en liberté par le carbonate de soude et on la purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Dans cette réaction il doit se dégager du formène :

$$C^{16}H^8O^2 + C^{14}H^{10}Az^2 = H^2O^2 + C^2H^4 + C^{14}H^2(C^{14}H^{10}Az^2).$$

La benzényltoluylenamidine se dépose dans le chloroforme en cristaux fu-

sibles à 240°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique. Chauffée à 200°, avec du chlorure de benzoyle, elle fournit de l'acide benzoïque et un chlorhydrate.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{12}Az^{2}.HCl,$$

cristallise en aiguilles peu solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool, très solubles à chaud dans ces deux dissolvants.

Le *sulfate*,

$$(C^{28}H^{12}Az^{2})^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en aiguilles à peine solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude.

O-chlorobenzényltoluylenamidine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{28}H^{11}ClAz^{2}.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{14}H^{11}ClAz^{2}=C^{6}H^{4}Cl.C\begin{array}{c}\diagup\!\!\diagup Az\\ \diagdown AzH\end{array}\!\!>C^{6}H^{3}CH^{3}.\end{array}\right.$$

Dérivé obtenu par Schreib, en soumettant à la distillation l'o-chlorobenzoyl-o-toluylenamidine.

Le chlorhydrate a pour formule $C^{28}H^{11}ClAz^{2}.HCl$.

Amidobenzényltoluylenamidine.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{28}H^{15}Az^{3}.H^{2}O^{2}.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{14}H^{15}Az^{3}.H^{2}O=AzH^{2}.C^{6}H^{4}.C\begin{array}{c}\diagup AzH\\ \diagdown\!\!\diagdown Az\end{array}\!\!>C^{6}H^{3}.CH^{3}+H^{2}O.\end{array}\right.$$

Elle a été préparée par Hübner en réduisant le nitrobenzoyl-m-nitro-p-toluide.

Lamelles incolores, fusibles à 228°, peu solubles dans l'eau, le chloroforme et la benzine.

L'*azotate*,

$$C^{28}H^{15}Az^{3}.AzO^{6}H,$$

qui est peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles.

Le *sulfate*,

$$C^{28}H^{15}Az^{3})^{2}S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en prismes microscopiques, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool.

Benzényldiméthyltoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^2O = C^6H^5.C \langle {}^{Az(CH^3)^2OH}_{Az} \rangle C^6H^3.CH^3$.

Le periodure de cette base prend naissance lorsqu'on chauffe à 240° la benzényltoluylenamidine avec de l'iodore de méthyle.

La base, mise en liberté par la potasse, se dépose dans l'alcool en cristaux fusibles à 144°. Elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{32}H^{17}Az^2Cl)^2.Pt^2Cl^4,$$

est une poudre cristalline, jaune-orangé, à peine soluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique.

L'*iodure*,

$$C^{32}H^{17}Az^2I,$$

qui se prépare en traitant une solution alcoolique de periodure par l'hydrate d'oxyde de plomb, se présente sous forme de cristaux peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *periodure*,

$$C^{32}H^{17}Az^2I^3,$$

est en longues aiguilles brunes, fusibles à 106°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool chaud et l'acide acétique bouillant.

Le *nitrate* est sous forme d'un liquide huileux.

Le *sulfate*,

$$(C^{32}H^{17}Az^2)HS^2O^8,$$

est cristallisé.

Nitrobenzényldiméthyltoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{17}Az^3O^6 = C^{32}H^{17}(AzO^4)Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{17}Az^3O^3 = C^{16}H^{17}(AzO^2)Az^2O$.

On fait passer un courant d'acide azoteux dans une solution alcoolique de benzényldiméthyltoluylenamidine, ou on traite cette base par l'acide nitrique d'une densité de 1, 4.

On étend d'eau la solution acide, on ajoute de la soude, on filtre et on précipite par la potasse ; on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Tablettes jaunes, fusibles à 165°, à peine solubles dans l'eau, solubles dans la potasse, l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{17}Az^{3}O^{6}.HCl.PtCl^{2},$$

est une poudre jaune, fort peu soluble dans l'eau.

En réduisant le composé nitré par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient l'*amidobenzényldiméthyltoluylenamidine*,

$$C^{32}H^{17}(AzH^{2})Az^{2}O^{2},$$

dont le chloroplatinate est sous forme d'une poudre jaune-rouge, insoluble dans l'eau.

Benzényldiéthyltoluylenamidine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{36}H^{22}Az^{2}O^{2}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{18}H^{22}Az^{2}O. = C^{6}H^{5}.C \begin{matrix} \diagup Az(C^{2}H^{5})^{2}OH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown \quad Az \quad \diagup \end{matrix} C^{6}H^{3}.CH^{3}. \end{cases}$$

Le periodure de cette base se forme lorsqu'on chauffe à 300° la benzényltoluylenamidine avec l'iodure d'éthyle. On fait bouillir le produit de la réaction avec de l'eau et la base libre de l'iodure est mise en liberté par la potasse.

Elle se dépose dans l'alcool en cristaux fusibles à 152-153°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et la benzine, surtout à chaud (Hübner).

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{36}H^{21}Az^{2}Cl)^{2}.Pt^{2}Cl^{4}.$$

cristallise dans l'eau en tables jaune d'or. Il est peu soluble dans l'eau.

L'*iodure*,

$$C^{36}H^{21}Az^{2}I,$$

est en aiguilles, assez solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

Le *periodure*,

$$C^{36}H^{21}Az^{2}I^{3},$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles ou en tablettes grenat foncé, fusibles à 128-129°, solubles, surtout à chaud, dans l'acide acétique et l'alcool, peu solubles dans la benzine, à peine dans l'éther.

Le *sulfate*,

$$C^{36}H^{21}Az^{2})HS^{2}O^{8}+H^{2}O^{2},$$

se dépose sous forme de cristaux très solubles dans l'eau.

Benzénylamidotoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Az^{3}=C^{6}H^{5}.C \langle\!\!\langle {AzH \atop Az} \rangle C^{6}H^{2}(AzH^{2}).CH^{3}$.

Cette base paraît exister sous deux formes isomériques :

1° *Base* $C^{28}H^{15}Az^{3}+H^{2}O^{2}$, en atomes,

$$(CH^{3} : AzH^{2} : Az : AzH=1:3:4:5).$$

Kelbe l'a obtenue en attaquant par l'étain et l'acide chlorhydrique le benzoyldinitro-p-toluide.

Elle cristallise difficilement en aiguilles grises, fusibles à 182-183°, insolubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{15}Az^{3}.HCl,$$

se dépose en lamelles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *nitrate* et l'*oxalate* cristallisent en aiguilles.

Le *sulfate*,

$$C^{28}H^{15}Az^{3}.S^{2}H^{2}O^{8}+H^{2}O^{2},$$

est en aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

2° *Base* (CH^{3}: Az : AzH : $AzH^{2}=1:3:4:1$ (6)).

On prépare la dibenzoyl-m-toluylène-diamine avec la toluylène-diamine et le chlorure de benzoyle; on nitre par l'acide azotique et on réduit le dérivé nitré par les agents ordinaires.

On obtient ainsi un benzoylbenzényltriamidotoluène, qui se présente sous forme d'aiguilles blanches, se ramollissant vers 195° et fondant à 218°, ayant pour formule,

$$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{28}H^{15}Az^{3})+H^{2}O^{2}.$$

Le *chlorhydrate* our formule,

$$C^{42}H^{17}Az^{3}O^{2}.HCl.$$

Benzényl-p-tolyltoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^2 = C^6H^5.C \langle {}^{Az(C^6H^4)CH^3}_{Az} \rangle C^6H^2(AzH^2).CH^3$.

On réduit par l'étain et l'acide acétique la benzoyl-p-ditolylamine orthonitrée; on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, on évapore au bain-marie la solution filtrée pour chasser l'excès d'acide acétique, puis on précipite la base formée par un carbonate alcalin (Lellmann).

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 165-166°; mais, par des fusions répétées, on peut abaisser ce point de fusion à 160°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{42}H^{18}Az^2.HCl + H^2O^2,$$

perd son eau de cristallisation à 80°.

VII. Tolényltoluylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{14}Az^2 = CH^3.C^6H^4.C \langle {}^{AzH}_{Az} \rangle C^6H^3.CH^3$.

Se prépare en attaquant par le zinc et une solution alcoolique d'acide chlorhydrique un soluté alcoolique d'*acide p-toluyl-m-nitro-p-toluide* (H.).

Longues aiguilles, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

III

AMIDINES DÉRIVÉES DE LA XYLÈNE-DIAMINE.

I. Éthénylxylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{12}Az^2 = C^4(C^{16}H^{12}Az^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^{12}Az^2 = CH^3.C \langle {}^{AzH}_{Az} \rangle C^6H^2(CH^3)^2$.

Syn.: *Ethényl-diamidoxylène.*

Elle a été obtenue par Hobrecker, dès l'année 1872, en attaquant par l'hydrogène naissant l'acétylnitroxylidine; on réduit cette dernière par le zinc et l'acide chlorhydrique.

Masse résinoïde, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther, donnant avec les acides des sels qui cristallisent facilement. Elle bout au delà du point d'ébullition du mercure.

Le *chlorhydrate* cristallise en grosses aiguilles.

Le *chloroplatinate*, également cristallisé, a pour formule,

$$C^{20}H^{12}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

Le *nitrate*,

$$C^{20}H^{12}Az^2.AzO^6H,$$

cristallise en belles aiguilles.

L'*éthénylxylenamidine-méthane*,

$$C^{26}H^{16}Az^2O^4,$$

en atomes,

$$C^{13}H^{16}Az^2O^2 = CH^3.C \begin{matrix} \diagup Az(CO^2.C^2H^5) \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown \quad Az \quad \diagup \end{matrix} C^8H^8,$$

se prépare en faisant réagir sur la base précédente l'éther chloroxycarbonique.
Il cristallise dans l'alcool faible en aiguilles soyeuses, fusibles dans l'eau bouillante (H.).

II. Benzénylxylenamidine.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{30}H^{14}Az^2 = C^{14}H^2(C^{16}H^{12}Az^2). \\ \text{Atom.} \ldots & C^{15}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown \ Az \ \diagup \end{matrix} C^6H^2(CH^3)^2. \end{array} \right.$$

1° *Base* α ($CH^3 : CH^3 : AzH : Az = 1 : 3 : 4 : 5$).

Produit de réduction du benzoylnitroxylide, bouillant à 184°,5. (Hübner.)
Elle cristallise en aiguilles fusibles à 195°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Soumise à l'action de l'acide nitrique bouillant, elle engendre un dérivé qui cristallise en aiguilles, fondant à 201-202°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{30}H^{14}Az^2.HCl,$$

cristallise en aiguilles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfate*,

$$(C^{30}H^{14}Az^2)^2.S^2H^2O^8,$$

est en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau.

L'*oxalate*,

$$C^{30}H^{14}Az^2.C^4H^2O^8,$$

est sous forme d'aiguilles, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

2° *Base* β.

Produit de réduction du benzoylnitroxylide, fusible à 178° (H.).
Aiguilles fusibles à 214-215°, très solubles dans l'alcool, inattaquables par l'ammoniaque, même à la température de 200°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{30}H^{14}Az^2.HCl + 3H^2O^2,$$

est en aiguilles, assez peu solubles dans l'eau.

III. Tolénylxylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{16}Az^2 = C^{16}H^4(C^{16}H^{12}Az^2)$.
Atom. . . $C^{16}H^{16}Az^2 = CH^3.C^6H^4.C \langle {AzH \atop Az} \rangle C^6H^2(CH^3)^2$.

On réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique le p-toluylnitroxylide (Brückner ; Hübner).
Elle cristallise dans l'alcool en long cristaux, fusibles à 217°, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool.
Le chlorure de benzoyle ne l'attaque pas.
Ses sels cristallisent mal et sont généralement peu solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{16}Az^2.HCl,$$

est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

L'*azotate*,

$$C^{32}H^{16}Az^2.AzO^6H,$$

cristallise en aiguilles, très solubles dans l'alcool.

Le *sulfate*,

$$(C^{32}H^{16}Az^2)^2.S^2H^2O^8,$$

constitue de fines aiguilles, beaucoup plus solubles dans l'alcool que dans l'eau.

IV

AMIDINES DE L'O-DIAMIDODIPHÉNYLE.

Benzényldiphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C \langle {}^{AzH}_{Az} \rangle C^6H^3.C^6H^5$.

Syn.: *Anhydrobenzodiamidodiphényle.*

Obtenue par Hübner en réduisant par le zinc et l'acide acétique le benzoylnitro-p-amidodiphényle.

Elle cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 197-198°. L'eau bouillante n'en dissout que des traces, tandis qu'elle est assez soluble dans l'alcool bouillant, encore plus dans l'acide acétique. Ses sels, peu solubles dans l'eau, se dissolvent aisément dans l'alcool.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{38}H^{14}Az^2.HCl,$$

se dépose dans l'eau en petites aiguilles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{38}H^{14}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est sous forme d'une poudre cristalline, formée d'aiguilles microscopiques.

Le *sulfate*,

$$(C^{38}H^{14}Az^2)^2.S^2H^2O^8,$$

est en aiguilles fort peu solubles dans l'eau.

ALDÉHYDINES.

On sait que les aldéhydes se combinent avec les bases organiques monoacides en perdant de l'eau pour donner des corps indifférents, que les acides minéraux dédoublent, de manière à mettre les générateurs en liberté.

Les aldéhydes se comportent autrement avec les diamines : tandis qu'ils donnent naissance avec les diamines *méta* et *para* à des combinaisons peu stables, ils engendrent avec les *ortho-diamines* des composés très stables, constituant des bases monoacides puissantes, qui résultent de l'union d'une mo-

lécule de base avec deux molécules d'aldéhyde, deux molécules d'eau étant éliminées :

$$C^{12}H^8Az^2 + 2C^{14}H^6O^2 = 2H^2O^2 + C^{40}H^{16}Az^2.$$

Ladenburg a donné aux bases ainsi formées le nom d'*aldéhydines*.

Il a indiqué, à l'origine, deux méthodes de préparation.

1° On chauffe à 120-160° la diamine avec l'aldéhyde.

2° On chauffe le chlorhydrate sec de la diamine avec l'aldéhyde, jusqu'à ce que le dégagement de l'acide chlorhydrique ait pris fin.

Mais ces deux méthodes ne donnent que de faibles rendements. Il est préférable d'opérer ainsi qu'il suit :

On agite simplement une solution aqueuse et étendue de chlorhydrate d'o-diamine avec l'aldéhyde, ce qui fournit une masse pâteuse qui, reprise par l'alcool, abandonne des cristaux de chlorhydrate d'aldéhydine, qu'on purifie par une seconde cristallisation dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Le rendement est de 70 % environ.

Avec l'essence d'amandes amères et l'o-toluylène-diamine, par exemple, on a la réaction suivante :

$$C^{14}H^{10}Az^2.2HCl + 2C^{14}H^6O^2 = 2H^2O^2 + C^{42}H^{18}Az^2.HCl + HCl.$$

On voit que dans cette réaction, qui a lieu en présence de l'eau et à la température ordinaire, il y a non seulement formation d'eau, mais encore élimination d'un acide déplacé dans un sel par l'aldéhyde, fait qui ne paraît pas encore avoir été observé en chimie.

Les aldéhydines sont des bases solides, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, susceptibles de s'unir à 100° avec les iodures alcooliques.

Leur formation est intéressante à un autre titre : elles permettent de distinguer les diamines *ortho* de leurs isomères *méta* et *para*. En effet, chauffe-t-on le chlorhydrate d'une diamine avec quelques gouttes d'essence d'amandes amères, au voisinage de 100°, il se dégage de l'acide chlorhydrique, dont on constate la formation à l'aide d'une baguette imprégnée d'ammoniaque. 10 centigrammes de sel sec et neutre suffisent pour cette expérience (L.).

I

ALDÉHYDINES DERIVÉES DE L'O-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

I. Phénylfurfuraldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{12}Az^2O^4 = C^{10}H^2O^2[C^{10}H^2O^2(C^{12}H^8Az^2)]$.
Atom. . . $C^{16}H^{12}Az^2O^2 = C^6H^4.Az^2(C^5H^4O)^2$.

On dissout 1 partie de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine dans 5 parties

d'eau, on ajoute 2 molécules de furfurol et on agite : l'aldéhydine se dépose bientôt à l'état de chlorhydrate :

$$C^{12}H^8Az^2.2HCl + 2C^{10}H^4O^4 = C^{32}H^{12}Az^2O^4.HCl + 2H^2O^2 + HCl.$$

Décoloré au moyen du noir, recristallisé et traité par la potasse, ce sel fournit la base libre. On dissout celle-ci dans l'alcool, on ajoute du noir, on filtre et on évapore jusqu'à cristallisation. Pour l'avoir pure, il faut la faire cristalliser dans la ligroïne bouillant à haute température, dans laquelle elle est peu soluble : elle s'y dépose en cristaux compactes, incolores.

La phénylfurfuraldéhydine est une base mono-acide, fusible à 95-96°; elle est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans la ligroïne, un peu mieux dans la benzine et le toluène, très soluble dans l'alcool. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, mais sans fournir à l'évaporation un sel bien pur ; en effet, l'eau paraît enlever un peu d'acide chlorhydrique, et on constate à l'analyse un petit déficit de chlore. La solution alcoolique brunit par le repos et laisse déposer un produit à peine cristallin.

Le *chloroplatinate* est un sel plus stable, cristallisable dans l'alcool, ayant pour formule,

$$C^{32}H^{12}Az^2O^4.HCl.PtCl^2.$$

L'*azotate*,

$$C^{32}H^{12}Az^2.AzO^6H,$$

cristallise facilement.

Le *sulfate* a pour formule,

$$C^{32}H^{12}Az^2O^4.S^2H^2O^8.$$

C'est un sel acide (Ladenburg et Engelbrecht).

L'*iodométhylate*,

$$C^{32}H^{12}Az^2O^4.C^2H^3I,$$

se forme aisément en chauffant à 100° la base avec l'iodure de méthyle.

Il cristallise en prismes fusibles à 192-193°.

L'*iodéthylate*,

$$C^{32}H^{12}Az^2O^4.C^4H^5I,$$

se prépare en chauffant au bain-marie les deux composants.

Le produit de la réaction est une masse compacte, dont l'eau bouillante ne peut extraire qu'une petite quantité de produit cristallisé; ce dernier, traité par l'oxyde d'argent et l'acide chlorhydrique, fournit un chlorure susceptible de donner un chloroplatinate avec le chlorure platinique (L. et E.).

II. Phénylbenzaldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{16}Az^2 = C^{14}H^4[C^{14}H^4(C^{12}H^8Az^2)]$.
Atom. . . $C^{20}H^{16}Az^2 = C^6H^4Az^2(CH.C^6H^5)^2$.

On ajoute à 1 molécule de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine, dissous dans 10 parties d'eau, 2 molécules d'aldéhyde benzoïque. Le mélange s'échauffe par simple agitation et se transforme bientôt en une bouillie cristalline. La partie solide, isolée par filtration et expression, est cristallisée dans l'acide chlorhydrique étendu, puis décomposée par la potasse. On dissout la base libre dans l'alcool, on décolore avec un peu de noir et on évapore jusqu'à cristallisation (L. et E.).

La phénylbenzaldéhydine est en prismes à 6 pans, bien formés, incolores, peu solubles dans l'eau et les lessives alcalines, facilement dans la benzine et dans l'alcool; son point de fusion est situé à 130-134°. Elle est monobasique, comme ses congénères.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{16}Az^2.HCl,$$

se prépare en dissolvant la base pure dans l'acide chlorhydrique. Il est en prismes incolores, qui ne sont pas très solubles dans l'eau. Chauffés au bain-marie, ces cristaux deviennent opaques, bien qu'ils soient anhydres.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{40}H^{16}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

se prépare au moyen du sel précédent et du chlorure platinique. Il se fait un précipité jaune qui, repris à chaud par l'alcool étendu, cristallise en aiguilles d'un jaune foncé.

L'*azotate*,

$$C^{40}H^{16}Az^2.AzHO^6,$$

se précipite par l'addition d'acide nitrique au chlohydrate. Il se dépose dans l'eau chaude en prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide.

Le *bisulfate*,

$$C^{40}H^{16}Az^2.S^2H^2O^8,$$

qu'on obtient en traitant la base par l'acide sulfurique étendu et chaud, se dépose, par le refroidissement, en cristaux durs, mamelonnés. Redissous dans l'eau chaude, additionnée d'alcool et d'un peu d'acide sulfurique, il se dépose en feuillets incolores et brillants.

L'*iodométhylate*,

$$C^{40}H^{16}Az^{2}.C^{2}H^{3}I,$$

se prépare en chauffant la base pendant 1 heure, à 100-120°, avec l'éther méthyliodhydrique. Le contenu du tube, repris par l'eau chaude, fournit des cristaux brillants.

L'*iodéthylate*,

$$C^{40}H^{16}Az^{2}.C^{4}H^{5}I,$$

qui se prépare comme le précédent, est en gros prismes incolores, fusibles à 211-213°, facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante (L. et E.).

III. Phénylanisaldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{20}Az^{2}O^{4}. = C^{16}H^{6}O^{2}[C^{16}H^{6}O^{2}(C^{12}H^{8}Az^{2})]$.
Atom. . . $C^{22}H^{20}Az^{2}O^{2} = C^{6}H^{4}.Az^{2}(CH.C^{6}H^{4}.OCH^{3})^{2}$.

On dissout le chlorhydrate de phénylène-diamine dans 12 parties d'eau légèrement alcoolisée, on ajoute de l'aldéhyde et on fait cristalliser le produit de la réaction dans l'acide chlorhydrique étendu. L'ammoniaque précipite la base sous forme d'un corps huileux, qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Cristaux aiguillés, fondant à 128,5-129°, très solubles dans l'alcool chaud.

Le *chlorhydrate*, peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles (L. et R.).

II

ALDÉHYDINES DÉRIVÉES DE L'O-TOLUYLÈNE-DIAMINE.

I. Tolufurfuraldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{14}Az^{2}O^{4} = C^{10}H^{2}O^{2}[C^{10}H^{2}O^{2}(C^{14}H^{10}Az^{2})]$.
Atom. . . $C^{17}H^{14}Az^{2}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(Az.C^{5}H^{4})^{2}$.

On fait un mélange de 20 parties de diamine, à l'état de chlorhydrate, 20 parties de furfurol et 80 parties d'eau; la masse s'échauffe et laisse bientôt déposer des cristaux, dont la quantité augmente pendant 12 à 15 heures. Après un repos de 24 heures, on obtient à l'état brut la quantité théorique, mais le produit est ordinairement coloré. On le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on décolore par le noir, on précipite la solution chaude par la potasse et on fait successivement cristalliser la base dans la ligroïne et dans l'alcool. Le rendement est de 55 %.

La tolufurfuraldéhydine, après plusieurs cristallisations dans la ligroïne, fond à 128°,5. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{34}H^{14}Az^2O^4.HCl.PtCl^2,$$

est très soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool.

L'*azotate*,

$$C^{34}H^{14}Az^2O^4.AzO^6H,$$

est peu soluble dans l'eau.

L'*iodométhylate*,

$$C^{34}H^{14}Az^2O^4,C^2H^3I,$$

se prépare en chauffant la base à 100° avec l'iodure de méthyle.

Le produit de la réaction, repris par 2 parties d'eau chaude, se dépose en cristaux feuilletés, fusibles à 195°,5 en un liquide brun.

Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'alcool; sa saveur est très amère et rappelle celle de la strychnine. Il est toxique.

Le *chlorure*,

$$C^{34}H^{14}Az^2O^4.C^2H^3Cl,$$

se prépare au moyen du corps précédent et du chlorure d'argent humide. Il est en cristaux incolores, brillants, solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* correspondant s'obtient en ajoutant du chlorure platinique à sa dissolution aqueuse; la cristallisation dans l'alcool chaud donne lieu à une petite réduction.

Le chlorure de la base méthylée, même à faible dose, produit un alourdissement, suivi de paralysie, puis de mort.

L'*iodure*,

$$C^{34}H^{14}Az^2O^4.C^2H^3I + I^2,$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles brunes, fusibles à 126-128°.

Le *periodure*,

$$C^{34}H^{14}Az^2O^4.C^2H^3I + I^4,$$

cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 109°.

II. Tolubenzaldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^2 = C^{14}H^4[C^{14}H^4(C^{14}H^{10}Az^2)]$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^2 = CH^3.C^6H^3.Az(CH.C^6H^5)^2$.

Elle se prépare au moyen de l'o-toluylène-diamine et de l'essence d'amandes amères. On purifie le chlorhydrate et on le décompose par l'ammoniaque.

La tolubenzaldéhydine cristallise dans l'alcool en prismes limpides, brillants, appartenant au système clinorhombique.

Détermination de Bodewig :

Faces.	p, o^1, a^1 e^1.
Angles des normales.	$pe^1 = 68°10'$; $po^1 = 72°2'$; $pa^1 = 80°17$.
Rapport des axes. . .	0.61037 : 1 : 2,5023.
Inclinaison.	85° 37'.

Elle fond à 195°,5; chauffée en petite quantité, elle se sublime en longues aiguilles incolores ; distillée, elle se décompose, en répandant une odeur de benzonitrile. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétone et l'alcool bouillant.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{42}H^{18}Az^2.HCl + H^2O^2,$$

cristallise par le refroidissement de sa solution dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant en longues aiguilles, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré. Il perd la moitié de son eau à 100° et se décompose un peu au-dessus de cette température.

Le *chloroplatinate* a pour formule,

$$C^{42}H^{18}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

Le *sulfate* et l'*acétate* sont plus solubles que le chlorhydrate, mais moins stables.

L'*iodométhylate*,

$$C^{42}H^{18}Az^2.C^2H^3I,$$

cristallise dans l'eau en aiguilles, qui fondent, en se décomposant, à 209°.

Le *chlorure double*,

$$(C^{42}H^{18}Az^2.C^2H^3Cl)^2Pt^2Cl^4,$$

cristallise en prismes jaunes.

L'*iodéthylate*,

$$C^{42}H^{18}Az^2.C^4H^5I + Aq,$$

cristallise dans l'eau bouillante en deux espèces de cristaux, qu'on peut séparer mécaniquement, les uns en aiguilles, les autres en prismes courts ou

en tables. Ces cristaux fondent à 180-181°; ils sont assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. L'oxyde d'argent les convertit en un corps huileux, très alcalin, l'*éthyltolubenzaldéhydine.*

Avec une solution alcoolique d'iode, on obtient un *periodure*,

$$C^{42}H^{18}Az^2.C^4H^5I + I^2,$$

qui cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles brunes, brillantes, fusibles à 123-123°,5.

Acide dibenzylidène-amidobenzoïque.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{16}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{21}H^{16}Az^2O^2 = CO^2H.C^6H^3(Az.CH.C^6H^5)^2$.

On l'obtient en oxydant 1 partie de tolubenzaldéhydine, dissoute dans l'acide acétique, au moyen d'une dissolution étendue de permanganate de potassium.

Il cristallise dans l'alcool en prismes qui fondent à 253,5-254°,5. Il est peu soluble dans l'eau et l'acide acétique. Il résiste à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, même à 200°; il s'y dépose, par le refroidissement, en beaux et gros cristaux inaltérés.

Maintenu pendant plusieurs heures à 220°, il se transforme en une masse grise, visqueuse.

Le *sel de calcium*,

$$C^{42}H^{15}CaAz^2O^4,$$

se prépare en dissolvant à chaud l'acide dans un petit excès de carbonate de potassium; on ajoute du chlorure de calcium et on filtre à chaud.

Il se dépose par le refroidissement en aiguilles ou en prismes hexaèdres, peu solubles dans l'eau froide, assez facilement dans l'alcool.

Le *sel d'argent* s'obtient en dissolvant l'acide dans le carbonate de potassium, évaporant à siccité, reprenant par l'alcool absolu et ajoutant du nitrate d'argent; il se fait un précipité floconneux, ayant pour formule,

$$C^{42}H^{15}AgAz^2O^4.$$

III. O-toluylène-diamine et aldéhyde salicylique.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{22}Az^2O^6$.
Atom. . . $C^{28}H^{22}Az^2O^3$.

Lorsqu'on fait réagir 2 molécules d'aldéhyde salicylique sur une seule molécule de diamine, il se forme un produit qui cristallise dans l'alcool en

aiguilles étoilées, fusibles à 106-110°, ayant la composition ci-dessus. Il résulte donc de la réaction de 3 molécules d'aldéhyde sur 1 molécule de base, avec élimination de 3 molécules d'eau :

$$3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{10}Az^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{56}H^{22}Az^{2}O^{6}.$$

Cette combinaison, qui n'est peut-être qu'un mélange, est peu stable : elle réduit l'azotate d'argent et est décomposée par l'acide chlorhydrique, avec formation d'un corps amorphe, soluble dans la potasse avec une fluorescence bleu-violet.

Lorsqu'on chauffe 2 parties de diamine avec 3 parties d'aldéhyde, vers 135°, pendant 18 heures, et qu'on reprend la masse par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, on obtient, par le refroidissement, une masse semi-fluide et une solution qui, additionnée d'acide chlorhydrique fumant, fournit un précipité cristallin, blanc. Ce dernier est un chlorhydrate, dont la base a pour formule,

$$C^{70}H^{32}Az^{4}O^{6}.$$

Elle résulte, par conséquent, de l'union de 2 molécules de diamine et de 3 molécules d'aldéhyde salicylique, avec élimination de 3 molécules d'eau. Ce corps a été désigné par Ladenburg sous le nom d'*azurine*, en raison de sa belle fluorescence bleue.

L'*azurine* cristallise en petites tables, rectangulaires, brillantes, incolores; elle fond à 240°,5.

Elle est soluble dans les alcools éthylique et amylique, moins soluble dans le toluène, le sulfure de carbone et le chloroforme. Elle donne avec la potasse un soluté très fluorescent, précipitable par l'acide carbonique. Elle est également soluble à chaud dans les acides.

L'azurine présente à la fois les caractères d'une base et ceux d'un phénol.

Le *picrate* et le sel *double platinique* critallisent en aiguilles jaunes.

IV. Toluanisaldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{22}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . $C^{23}H^{22}Az^{2}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}.Az^{2}(C^{8}H^{8}O)^{2}$.

Obtenue par Ladenburg et Rügheimer au moyen de l'anisaldéhyde et du chlorhydrate d'o-toluylène-diamine.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 152-156°, très solubles dans l'alcool et le chloroforme, fort peu dans la ligroïne.

CHAPITRE XXI

DIAMINES PAUVRES EN HYDROGÈNE

I

BASES $C^{2n}H^{2n-10}Az^2$.

I. Amidoquinoléines.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^8Az^2 = C^{18}H^6(AzH^2)Az$.
Atom. . . $C^9H^8Az^2 = C^9H^6(AzH^2)Az$.

(Voyez : p. 953 et 971.)

II. Naphtylène-diamines.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}Az^2 = C^{20}H^4(AzH^3)(AzH^3)$.
Atom. . . $C^{10}H^{10}Az^2 = C^{10}H^6(AzH^2)^2$.

1° α-(α_1-α_2)-NAPHTYLÈNE-DIAMINE.

Obtenue par Liebermann en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'α-nitronaphtylamine.

Le *chlorhydrate* a pour formule

$$C^{20}H^{10}Az^2.2HCl.$$

Les sels de cette diamine sont remarquables par la facilité avec laquelle ils sont oxydés par le bichromate de potassium, oxydation qui se manifeste par une coloration ou un précipité vert, accompagné d'une odeur quinonique. Il y

a en effet production de naphtoquinon, qu'on peut isoler par distillation avec la vapeur d'eau.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{20}H^{10}Az^2),$$

en atomes,

$$C^{12}H^{12}Az^2O = AzH^2.C^{10}H^6.AzH(C^2H^3O),$$

se prépare en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique l'α-nitro-acétonaphtalide. On précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, ce qui fournit le chlorhydrate correspondant.

Le *chlorhydrate d'amidacénaphtalide*,

$$C^4H^2O^2(C^{20}H^{10}Az^2).2HCl,$$

cristallise en longues aiguilles incolores.

Le *picrate* est en aiguilles jaunes, peu solubles.

Le *chromate* est sous forme d'aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau.

Le *dérivé benzoylé*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{20}H^{10}Az^2),$$

en atomes,

$$C^{17}H^{14}Az^2O = AzH^2.C^{10}H^6.AzH(C^7H^5O),$$

se prépare en traitant l'α-nitrobenzonaphtylamine par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il en résulte un *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{20}H^{10}Az^2),$$

qui cristallise en fines aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La base libre est en aiguilles fusibles à 186°, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool.

Le *nitrate*,

$$C^{34}H^{14}Az^2O^2.AzO^6H,$$

constitue de petits mamelons, confusément cristallins, peu solubles dans l'eau.

Le *sulfate acide*,

$$C^{34}H^{14}Az^2O^2.S^2H^2O^8,$$

est sous forme de petits cristaux plumeux.

L'*oxalate neutre* est en aiguilles assez solubles dans l'eau et dans l'alcool (Ebell).

Une *naphtylène-diamine*, isomérique ou identique avec la précédente, a été préparée, il y a une trentaine d'années, par Perkin en prenant pour point de départ l'azodinaphtyldiamine, $C^{40}H^{15}Az^{3}$. En ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution alcoolique de ce composé, la liqueur prend une belle coloration violette ; elle devient jaune-rougeâtre, lorsqu'on la fait digérer avec de l'étain granulé. Après avoir décanté, distillé l'alcool et précipité le métal dissous par l'hydrogène sulfuré, on évapore à siccité et on reprend le résidu par une petite quantité d'eau bouillante, acidulée avec de l'acide chlorhydrique : par le repos, il se fait une abondante cristallisation, formée par un mélange de deux chlorhydrates, qu'on peut séparer au moyen de l'alcool. Le moins soluble constitue le chlorhydrate de la nouvelle base, l'autre sel n'étant autre chose que le chlorhydrate de naphtylamine :

$$C^{40}H^{15}Az^{3} + 2H^{2} = C^{20}H^{10}Az^{2} + C^{20}H^{9}Az.$$

La *naphtyldiamine* de Perkin s'oxyde à l'air avec une telle rapidité que mise en liberté par la potasse, elle prend en quelques minutes une coloration vert foncé. Toutefois, elle se précipite en paillettes brillantes, incolores, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution concentrée du chlorhydrate.

En distillant son sulfate avec de la potasse, dans un courant d'hydrogène, elle passe sous forme d'une huile jaune pâle, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement ; son odeur rappelle celle de la naphtylamine.

Sa propriété caractéristique, c'est la facilité avec laquelle elle s'oxyde. Ajoute-t-on à la solution d'un de ses sels un soluté étendu de nitrite de potassium, de perchlorure de fer, de bichromate de potassium ou de ferricyanure, il se développe immédiatement, même dans des liqueurs très diluées, une belle coloration verte, et dans les solutions concentrées un beau précipité floconneux.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.2HCl,$$

peu soluble dans l'eau, cristallise en petites tables. La solution donne avec les chlorures, d'or et de platine des précipités d'un vert sale, qui paraissent être des produits d'oxydation.

Le *nitrate* se présente sous forme d'une masse confuse, mamelonnée.

Le *sulfate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

constitue une poudre blanche, cristalline, à peine soluble dans l'eau froide.

L'*oxalate* cristallise en petites houppes soyeuses.

Les eaux mères, provenant des cristaux mélangés des deux chlorhydrates, renferment une petite quantité d'une autre base, qui paraît être la pyridine (Perkin).

2° α_1-α_2-NAPHTYLÈNE-DIAMINE.

Syn. : *Base-α.*

On la prépare en réduisant l'α-dinitronaphtaline par le sulfhydrate d'ammonium (Zinin), par le zinc et l'acide chlorhydrique (Hollemann), par l'iodure de phosphore et l'eau (Aguiar).

Par le dernier procédé, on obtient un iodhydrate qui, traité en solution aqueuse par la soude, donne la base libre sous forme d'un précipité peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Elle cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles rougeâtres, en aiguilles incolores dans l'alcool bouillant ; l'éther l'abandonne par évaporation en beaux prismes, et le chloroforme en longues aiguilles très brillantes. Parfois les cristaux prennent une coloration bleu violet, par suite d'une légère altération.

A froid, elle est sans odeur; chauffée graduellement, elle fond à 189°,5 et se sublime en cristaux plumeux, incolores, inaltérables à froid (Aguiar).

L'acide sulfurique concentré la dissout à froid avec une coloration rose, qui devient couleur de chair par une addition d'eau ; à chaud, il y a décomposition.

Le chlorure ferrique donne avec la base, en suspension dans l'eau, une belle coloration violette, suivie d'un précipité violet. Une solution alcoolique, traitée par le bioxyde de baryum, en présence de l'acide chlorhydrique, prend une teinte d'un bleu violet, virant au brun et même au noir, si la réaction est énergique.

Avec les hypochlorites, il se fait une coloration rouge, puis un précipité de même couleur ; l'acide chlorhydrique fait virer la teinte au violet et bleuit le précipité.

Les sels sont généralement peu solubles.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.2HCl,$$

cristallise en prismes déliés, incolores. L'eau de chlore précipite sa solution aqueuse en violet (A.).

L'*iodhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2 2HI,$$

cristallise en petites tables demi-transparentes, fragiles, appartenant au système monoclinique.

Lorsqu'on le chauffe, il perd de l'iode et de l'acide iodhydrique, puis finit par se décomposer totalement. Le perchlorure de fer le colore en rouge, puis en violet et en noir.

Le *sulfate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.S^2H^2O^8,$$

cristallise en fines aiguilles.

Traitée par l'hypochlorite de potasse, sa solution aqueuse prend une belle coloration violette, qu'un excès de réactif fait passer au rouge, en y déterminant un dépôt de flocons de même couleur ; mais un peu d'acide chlorhydrique rend au soluté sa couleur primitive. L'acide nitrique fumant produit une belle coloration rouge, et le nitrite de potassium agit de la même manière, si la solution est étendue.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

s'obtient le plus souvent sous forme d'une poudre brunâtre, mélangée à des produits d'oxydation. A l'état de pureté, il est cristallin.

L'*arséniate* cristallise en petites tables, qui s'altèrent déjà à une douce chaleur (Aguiar).

Dibromonaphtylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^8Br^2Az^2$.
Atom. . . $C^{10}H^8Br^2Az^2 = C^{10}H^4Br^2(AzH^2)^2$.

Dérivé cristallin préparé par Hollemann en traitant par l'eau bromée le chlorhydrate de naphtylène-diamine.

3° β-(α_1-α_1)-NAPHTYLÈNE-DIAMINE. (?)

Syn. : β-*diamidonaphtaline* (Aguiar).

Lorsqu'on fait réagir l'iodure de phosphore, en présence d'un peu d'eau, sur la β-dinitronaphtaline pulvérisée, il se précipite de l'iodhydrate de β-diamidonaphtaline, sous forme de petits cristaux, à peine solubles dans la liqueur acide :

$$C^{20}H^6(AzO^4)^2 + 14HI = 4H^2O^2 + 6I^2 + C^{20}H^6(AzH^2)^2.2HI.$$

Verse-t-on de la soude dans une solution très concentrée de ce sel, le mélange s'échauffe et la base se précipite en gouttelettes oléagineuses, qui se concrètent par le refroidissement en une masse à peine colorée. Avec l'ammoniaque, la base est cristalline, mais il convient d'éviter l'emploi d'un excès de réactif.

Lavée à l'eau froide, la base se dissout dans l'alcool pour former un soluté incolore, qui devient brun à chaud; elle cristallise mal par évaporation de la solution, tandis qu'elle se sépare en aiguilles blanches en ajoutant à l'alcool deux fois son volume d'eau. Ce qui reste en solution peut être enlevé par l'éther; mais celui-ci, à l'évaporation, ne laisse qu'une base plus ou moins altérée.

La β-naphtylène-diamine fond à 66°,5 et peut être sublimée; elle est plus soluble dans l'eau que l'isomère α, mais moins soluble dans le chloroforme. Les cristaux, exposés à l'air, se colorent peu à peu en violet, surtout sous l'influence de la lumière.

L'*iodhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.2HI,$$

passe à l'air du blanc au jaune paille ; exposé à une douce chaleur, il perd un équivalent d'acide. Il cristallise en prismes orthorhombiques (Costa).

Il est soluble dans l'eau; la solution rougit à une douce chaleur, puis se décompose ; la présence d'un excès d'acide iodhydrique diminue la solubilité et augmente la stabilité du sel.

A l'état sec, l'iodhydrate devient successivement jaune, rouge, puis noir, la lumière accélérant la décomposition. A chaud, il se dégage de l'acide iodhydrique et de l'iode; une autre partie se sublime, il distille une huile brune et il reste un résidu charbonneux. En solution, il réduit les sels d'argent et de platine (A.).

Le *chloroplatinate* est très altérable et difficile à obtenir à l'état de pureté.

Le *sulfate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

se prépare en ajoutant une solution concentrée d'iodhydrate dans l'acide sulfurique.

Il se dépose en petits cristaux solubles dans l'eau froide, encore mieux dans l'eau chaude ; l'acide chlorhydrique concentré, l'acide azotique ordinaire et même l'acide sulfurique précipitent du soluté aqueux des cristaux blancs, qui ne sont autre chose que le sulfate. Avec l'acide nitrique fumant, il se fait un précipité foncé; avec les hypochlorites, un précipité bleu, que le contact de l'air fait virer au rouge; avec le nitrate de potassium, un précipité rouge-cinabre, insoluble dans l'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.2HCl,$$

se prépare en décomposant le sulfate par le chlorure de baryum, ou encore en précipitant l'iodure par l'acide chlorhydrique fumant.

Il est soluble dans l'eau ; sa solubilité diminue en présence de l'acide chlorhydrique. Chauffé à l'état sec, il dégage de l'acide chlorhydrique, donne un produit sublimé et laisse un résidu charbonneux, difficile à brûler.

L'*arséniate* se prépare en dissolvant la base à chaud dans une solution d'acide arsénique ; par le refroidissement, il se dépose en lamelles minces, brillantes.

Le peroxyde de baryum, en présence de l'acide chlorhydrique, ne produit pas avec la base β la réaction de la base α. Avec le chlorure ferrique, il se produit une coloration, puis un précipité brun-marron.

Chauffée à 100°, en tubes scellés, avec 10 parties d'oxalate d'éthyle, la base β fournit un liquide et des cristaux rouges.

Le liquide laisse déposer une poudre rouge qui, recueillie sur un filtre et chauffée pour chasser l'excès d'acide oxalique, se dissout dans le chloroforme bouillant. Celui-ci, par le refroidissement, abandonne de belles aiguilles rouge vermillon, constituant l'*éthylnaphténoxamide*,

$$C^{28}H^{12}Az^{2}O^{4},$$

corps soluble dans l'eau, l'alcool et la benzine, se charbonnant vers 195°, sans entrer en fusion.

Le nitrite de potassium réagit facilement sur les sels de β-diamidonaphtaline; en ajoutant une molécule de ce sel à une molécule de sulfate, en solution aqueuse froide, il se fait un précipité rouge, volumineux, formé d'aiguilles microscopiques; on les lave à l'eau froide et on les purifie par cristallisation dans la benzine bouillante. Il se dépose par le refroidissement des aiguilles déliées, rouges, brillantes, translucides, constituant la β-*diazodiamidonaphtaline* $C^{20}H^{7}Az^{3}$:

$$C^{20}H^{10}Az^{2}.S^{2}H^{2}O^{8} + AzO^{4}K = 2H^{2}O^{2} + S^{2}KHO^{8} + C^{25}H^{7}Az^{3}.$$

L'acide nitreux engendre le même corps, mais en présence d'un excès de réactif, difficile à éviter, il se dégage de l'azote et il se dépose un corps brun.

Ce dérivé diazoïque, qui est très stable, est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, soluble dans l'alcool bouillant. Il n'engendre avec les acides que des sels très instables.

Dissous dans l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, il fournit un soluté rouge vineux, qui laisse bientôt déposer de longues aiguilles de même couleur; avec un acide plus étendu, on ne recueille qu'une poudre d'un violet noir. Au contact de l'eau ou de l'alcool, la diazodiamidonaphtaline reparaît à l'état de liberté.

L'action de l'acide nitreux sur la base β est caractéristique, car l'isomère α ne donne avec ce réactif ou avec le nitrite de potassium que des flocons d'un brun noir (Aguiar).

On obtient, d'ailleurs, avec les naphtylène-diamines qui précèdent, les dérivés ordinaires des diamines, notamment les suivants :

1° *La benzénylnaphtylamidine*,

$$C^{34}H^{12}Az^{2},$$

corps fusible à 210°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qu'on prépare en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique la β-benzoylnitronaphtalide (Ebell).

Le *chlorhydrate*

$$C^{34}H^{12}Az^{2}.HCl,$$

cristallise en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'*azotate* cristallise en longues aiguilles jaunes.

Le *sulfate*,

$$(C^{34}H^{12}Az^2)^2S^2H^2O^8,$$

est en aiguilles moins solubles dans l'eau que dans l'acide chlorhydrique.

2° L'*éthényl-α-β-naphtylenamidine.*

$$C^4(C^{20}H^{10}Az^2),$$

liquide jaune, huileux, qu'on prépare en réduisant le nitro-β-acénaphtalide (Jacobson).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{10}Az^2HCl,$$

cristallise en aiguilles.

Le *chromate* cristallise en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau.

3° L'*iodo-isoamylate*,

$$C^{34}H^{12}Az^2.C^{10}H^{11}I,$$

se prépare en chauffant à 170-180° la base précédente avec l'iodure isoamylique. Il cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'alcool.

III. Paraniline.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{12}H^{14}Az^2$.

Elle a été rencontrée par Hofmann, en 1862, dans les liquides les moins volatils qui prennent naissance dans la fabrication en grand de l'aniline.

Ces liquides commencent à bouillir vers 182°, et la température s'élève graduellement, sans que le thermomètre reste stationnaire. En recueillant à part ce qui passe entre 200-220°, puis entre 270-300°, on obtient des huiles basiques contenant de la toluidine et de la toluylène-diamine. Au-dessus de 330°, il passe un liquide brun, épais, que l'acide sulfurique étendu transforme en une masse cristalline, de laquelle on sépare un sulfate très soluble.

Ce sulfate, décomposé par la soude, fournit une huile basique, qui se prend en masse au bout de quelques jours. Purifié par compression, puis par cristallisation dans l'eau et enfin dans l'alcool, elle se présente sous forme d'aiguilles blanches, soyeuses, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 192° et distillant au-dessus de 360°. Ce composé, qui possède la composition de l'aniline, est la *paraniline* d'Hofmann.

Ses sels, qui sont bien cristallisés, retiennent une ou deux molécules d'acide.

Les sels à un seul équivalent s'obtiennent facilement et sont d'un jaune clair.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{14}Az^2.2HCl+H^2O^2,$$

se prépare avec l'acide chlorhydrique concentré. C'est un beau sel qui cristallise en tables hexagonales, jaunes, transparentes, que l'eau transforme en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, perdant leur eau de cristallisation à 115°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{14}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en prismes jaunes, peu solubles dans l'eau, présentant à 110° la composition ci-dessus.

L'*azotate*,

$$C^{24}H^{14}Az^2.AzO^6H,$$

cristallise en aiguilles jaunes, étoilées.

Le *sulfate*,

$$C^{24}H^{14}Az^2.S^2H^2O^8,$$

se prépare au moyen de l'acide sulfurique dilué. Il est en aiguilles moins solubles dans l'alcool que dans l'eau.

Mise en contact avec un excès de paraniline, sa dissolution aqueuse se transforme en un nouveau sel, semblable au précédent, ayant pour formule,

$$2(C^{24}H^{14}Az^2).S^2H^2O^8.$$

L'*iodure d'éthyle* donne avec la paraniline deux bases éthylées.

La première,

$$C^4H^4(C^{24}H^{14}Az^2),$$

fournit un iodure, un chlorure et un sel platinique, qui ont été analysés.

La deuxième,

$$C^{32}H^{22}Az^2=(C^4H^4)^2.C^{24}H^{14}Az^2,$$

n'a été examinée qu'à l'état de sel de platine.

Le *dérivé benzoylé*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{24}H^{14}Az^2),$$

est en petites aiguilles insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool; on le prépare en faisant réagir sur la base le chlorure de benzoyle (Hofmann).

IV. Tétraméthyldiphénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{22}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{22}Az^2 = [(CH^3)^2.Az(C^6H^5)]^2$.

(Voyez : *Action du bioxyde d'azote sur la diméthylaniline*, p. 422.)

V. Base $C^{34}H^{24}Az^2$.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure de benzophénone sur la diméthylaniline, il se fait deux bases, l'une fusible à 132°, ayant pour formule $C^{42}H^{19}Az$; l'autre, cristallisant dans l'alcool en lamelles incolores, verdissant à l'air, donnant un chloroplatinate jaune, pulvérulent, peu soluble, $C^{34}H^{24}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4$ (Pauly).

II

BASES $C^{2n}H^{2n-12}Az^2$.

I. Dipyridyle.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^{10}H^8Az^2$.

A la distillation sèche, avec un excès de chaux vive, le dipyridyl-dicarbonate de calcium, dérivé de la phénanthroline, fournit une huile insoluble dans l'eau, plus lourde que cette dernière, à odeur de pyridine, et bouillant à 287-289° (non corr.) :

$$C^{24}H^8Az^2O^8 = 2C^2O^4 + C^{20}H^8Az^2.$$

Le dipyridyle est soluble dans l'alcool. Sa solution alcoolique, additionnée d'acide picrique, fournit un précipité jaune, fusible à 149°,5, ayant pour composition,

$$C^{20}H^8Az^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^8Az^2.2HCl,$$

cristallise en prismes blancs, déliquescents.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^8Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4 + Aq,$$

est peu soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, même à l'ébullition. Il n'éprouve pas d'altération lorsqu'on le sèche à 100°, mais l'eau l'altère à l'ébullition (Skraup et Vortmann).

M-dipyridyle.

Il a été préparé par Skraup et Vortmann en distillant à sec l'acide m-dipyridyl-dicarbonique ou son sel de calcium.

Liquide jaune, épais, bouillant à 291-292°, sous la pression de $0^m,756$. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, avec dégagement de chaleur ; il est très soluble dans l'alcool, fort peu dans l'éther. Sa densité à zéro est égale à 1,1757, et de 1,1493 à 50°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^8Az^2.2HCl,$$

est en prismes blancs, assez solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^8Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un précipité orangé, pulvérulent, insoluble dans l'eau.

Le *picrate*,

$$C^{20}H^8Az^2[C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2]^2,$$

est un précipité cristallin, jaune clair, peu soluble dans l'alcool.

Oxydé par le permanganate de potassium, le m-dipyridyle engendre de l'acide nicotianique.

Dipyridyle de Roth.

Lorsqu'on fait passer lentement des vapeurs de pyridine dans un tube de verre chauffé au rouge, il se dégage du cyanogène et on recueille dans le récipient un liquide goudronneux, doué d'une odeur particulière.

Une partie de ce liquide passe de 240 à 250°, sous la pression de 35 millimètres, puis le point d'ébullition s'élève graduellement jusqu'à 300°.

La fraction 240-250° contient une base qui se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et laisse déposer, dans un excès d'acide, une bouillie cristalline.

Le chlorhydrate ainsi obtenu a pour formule,

$$C^{20}H^8Az^2.2HCl.$$

Il est en aiguilles dures, brillantes, hydroscopiques, brunissant à 190° et se sublimant vers 200°; sa solution aqueuse est acide au papier de tournesol.

Régénérée du chloroplatinate, la base libre constitue un liquide légèrement jaune, bouillant à 280°-282°.

Le chlorhydrate donne des sels doubles, non seulement avec le chlorure de platine, mais encore avec les chlorures de zinc et de mercure.

Le *sulfate* est un sel très déliquescent.

Le *picrate* cristallise dans l'alcool absolu en fines aiguilles enchevêtrées, fondant à 208°.

Roth considère ce pyridyle, dérivé de la pyridine, comme isomérique avec les corps décrits par Skraup et Vortmann.

II. Naphténylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^{11}H^{10}Az^2 = C^{10}H^6.C(AzH).AzH^2$.

Base, obtenue par Pinner et Klein, de l'éther naphtimidé et d'une solution alcoolique d'ammoniaque.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{22}H^{10}Az^2.HCl,$$

cristallise en aiguilles fusibles à 224-226°; il est soluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

III. Bases $C^{24}H^{12}Az^2$.

1° ÉTHÉNYLNAPHTYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{12}Az^2 = C^4(C^{20}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{12}H^{12}Az^2 = CH^3.C(AzH)AzH.C^{10}H^7$.

Syn. : *Naphtylamidine.*

(Voyez p. 1096.)

2° DIAMIDODIPHÉNYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{12}Az^2$.
Atom . . . $C^{12}H^{12}Az^2 = C^6H^4(AzH^2).C^6H^4(AzH^2)$.

(Voyez : *Benzidine.*)

3° AMIDODIPHÉNYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{12}H^{12}Az^2 = AzH^2.C^6H^4.AzH(C^6H^5)$.

(Voyez p. 1204.)

4° ISOBENZIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{12}H^{12}Az^2$.

Elle prend naissance, suivant Bernthsen, lorsqu'on fait passer de l'aniline en vapeur dans un tube chauffé au rouge :

$$2\,C^{12}H^7Az = H^2 + C^{24}H^{12}Az^2.$$

On sait que dans cette réaction, il y a formation de benzine, d'acide cyanhydrique, d'ammoniaque et de benzonitrile (Hofmann), ainsi que de petites quantités d'une substance cristalline, étudiée par Graebe, le carbazol, $C^{24}H^9Az$. La base huileuse ne passe qu'à une température élevée.

On opère sur 1500 grammes d'aniline, ce qui fournit environ 120 grammes d'un liquide bouillant au-dessus de 200°. On l'épuise avec 4 ou 5 litres d'éther et on précipite par l'acide chlorhydrique gazeux ; le carbazol reste dissous. En dissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu et en précipitant par la soude, on obtient une huile foncée, constituée par un mélange de bases, qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Purifiés à l'état de chlorhydrates, les produits distillés fournissent principalement un sel lamelleux, grisâtre, ayant pour composition,

$$C^{24}H^{12}Az^2.2\,HCl.$$

La solution aqueuse de ce sel, précipitée par l'ammoniaque, donne une base qui cristallise dans l'eau chaude en lamelles irisées.

Cette base, qui est isomère avec la benzidine, possède un point de fusion très voisin, 125°. Son sulfate est peu soluble dans l'eau.

Les eaux mères de l'isobenzidine renferment d'autres bases susceptibles d'engendrer des sels, mais en trop petites quantités pour être analysées. Théoriquement, on devrait obtenir une base de la formule $C^{24}H^{10}Az^2$,

$$2\,C^{12}H^7Az = 2H^2 + C^{24}H^{10}AzH^2;$$

en atomes,

$$C^{12}H^{10}Az^2 = AzH:(C^6H^4)^2:Az,$$

dérivant d'une di-o-diamidodiphénylamine, par perte d'ammoniaque. On

n'obtient pas de résultats plus satisfaisants en prenant pour point de départ la di-o-dinitrodiphénylamine (Bernthsen).

IV. Bases $C^{26}H^{14}Az^2$.

1° DIAMIDODIPHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^2 = C^{13}H^{10}(AzH^2)^2$.

Base obtenue par Doer en réduisant l'α-dinitrodiphénylméthane, composé dinitré fusible à 183°.

Elle cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées, rappelant la benzidine. Elle fond à 85°.

Le *chlorhydrate*, qui cristallise en lamelles, est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfate* est en lamelles peu solubles dans l'alcool.

Le *dérivé amidé* de l'isodinitrophénol est très instable, ainsi que ses sels, qui sont très solubles (Doer).

2° MÉTHYLENDIPHÉNYLDIAMINE

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^2 = CH^2(Az.C^6H^5.H)^2$.

(Voyez : p. 452.)

3° ÉTHYLENDIPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^2 = C^2H^4(Az.C^6H^5.H)^2$.

(Voyez : p. 453.)

4° MÉSO-AMIDO-PHÉNYLACRIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^2 = C^{26}H^{12}(AzH^2)Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^2 = C^{13}H^{12}(AzH^2)Az$.

(Voyez : *Phénylacridine.*)

5° DIPHÉNYL-MÉTHYLÈNE-DIAMINE.

(**Base de Pratesi.**)

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{26}H^{14}Az^2 = C^2(C^{12}H^7Az)^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{15}H^{14}Az^2 = CH^2(AzH.C^6H^5)^2. \end{cases}$$

Lorsqu'on fait réagir des dissolutions très étendues d'oxyde de méthylène sur une dissolution aqueuse d'aniline, il se dépose bientôt des cristaux quadratiques, lamelleux, microscopiques. Avec une quantité insuffisante d'aniline, on obtient des cristaux prismatiques.

Les premiers, qui constituent la base de Pratesi, prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$C^2H^2O^2 + 2\,C^{12}H^7Az = H^2O^2 + C^{26}H^{15}Az^2.$$

Desséchés sur de la chaux vive, ils fondent à 48-49°.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{26}H^{14}Az^2.2\,HCl.Pt^2Cl^4.$$

Quant aux cristaux prismatiques, après des cristallisations répétées dans l'alcool éthéré, ils fondent à 140-141°. Ils paraissent constituer le corps obtenu par Tollens, dans les mêmes circonstances, l'*anhydro-formaldéhyde-aniline*, corps que Pratesi envisage comme une diphényldiméthylène-diamine, prenant naissance aux dépens de sa base, par perte des éléments de l'aniline :

$$2\,C^{26}H^{14}Az^2 = C^{28}H^{14}Az^2 + 2\,C^{12}H^7Az,$$

en atomes,

$$CH^2 \begin{matrix} \diagup Az(C^6H^5) \diagdown \\ \diagdown Az(C^6H^5) \diagup \end{matrix} CH^2.$$

Indépendamment de ces deux bases, il se produit encore, dans la réaction de l'aldéhyde formique sur l'aniline, une autre substance basique, infusible, insoluble dans l'alcool, répondant à la formule $(C^{14}H^7Az)^{IV}$, isomère ou polymère avec la diphényldiméthylène-diamine (Pratesi).

V. Bases $C^{28}H^{16}Az^2$.

1° ÉTHYLIDÈNE-DIPHÉNAMINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{28}H^{16}Az^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{14}H^{16}Az^2 = Az^2(C^6H^5)^2.C^2H^4.H^2. \end{cases}$$

(Voyez : *Dérivés des acétaldéhydes avec l'aniline.*)

2° DIAMIDODIBENZYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^2 = C^{28}H^{10}(AzH^3)^2$.
{ Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^2 = [C^6H^4(AzH^2)CH^2]^2$.

Le dinitrodibenzyle se dissout facilement lorsqu'on le chauffe avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. La solution dépose par le refroidissement un sel double, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le sulfure d'étain, on réduit le soluté à un petit volume et on le précipite par l'ammoniaque. On fait cristalliser le précipité dans une grande quantité d'eau bouillante.

Cette basse, qui ressemble beaucoup à la benzidine, cristallise dans l'eau en magnifiques écailles incolores, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, encore plus dans l'alcool. Elle fond à 132°. Elle donne avec les acides des sels bien définis.

Le *chlorhydrate* a pour formule

$$C^{28}H^{16}Az^2.2HCl.$$

Le *sulfate* a pour formule

$$C^{28}H^{16}Az^2.S^2H^2O^8, \text{ etc.}$$

L'isodinitrobenzyle se change également en diamine sous l'influence des réducteurs; mais elle est peu stable et n'a pas été obtenue à l'état de pureté (Fittig, Stelling).

3° DIAMIDOBENZYLTOLYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^2 = C^{28}H^{10}(AzH^3)(AzH^3)$.
{ Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^2 = C^{14}H^{12}(AzH^2)^2$.

Obtenu par Zincke en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique le dinitrobenzyltoluol.

Poudre cristalline, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{16}Az^2.2HCl,$$

cristallise en aiguilles ou en tablettes; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfate*,

$$C^{28}H^{16}Az^2.S^2H^2O^8,$$

cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, très solubles dans l'eau (Z.).

4° DIAMIDODITOLYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^2 = \begin{cases} CH^3.C^6H^3.AzH^2 \\ CH^3.C^6H^3.AzH^2. \end{cases}$

Syn.: *tolydine.*

On a décrit les trois isoméries de position, *ortho, méta, para.*

1° *O-Tolydine* — Obtenue par Petrieff en attaquant l'o-hydrazotoluide, en solution alcoolique, par un courant de gaz hypochloreux, ce qui fournit une base homologue de la benzidine. Goldschmidt ajoute simplement au soluté alcoolique de l'acide sulfurique étendu.

Elle cristallise en lamelles transparentes, d'un éclat argentin, fusibles à 112°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau froide.

Elle donne avec l'acide sulfurique deux sels, dont l'un est soluble dans l'alcool, tandis que l'autre y est insoluble. Ce dernier, qui a pour formule

$$C^{28}H^{16}Az^3.2S^2H^2O^8,$$

est une masse pulvérulente, que l'eau décompose peu à peu, en se colorant en rouge.

Le *chlorhydrate,*

$$C^{28}H^{16}Az^2.2HCl,$$

est en lamelles incolores, solubles dans l'eau, insolubles dans l'acide chlorhydrique concentré, l'alcool et l'éther.

Le *chloroplatinate* est un précipité jaune cristallin.

2° *M-tolydine.*

En ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique dans une solution alcoolique d'hydrazo-m-toluol, il se dépose bientôt du sulfate de m-tolydine; la base est précipitée de la solution aqueuse de ce sel par l'ammoniaque, sous forme de gouttelettes huileuses, qui se prennent en masse par le refroidissement, masse présentant un point de fusion très bas.

Le *sulfate* cristallise en feuillets nacrés, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *chlorhydrate* et l'*azotate* sont des sels cristallins, mais moins beaux que le précédent.

Le perchlorure de fer y développe une coloration bleue caractéristique (G).

3° *P-Tolydine.*

Lorsqu'on sature avec l'acide sulfureux une solution alcoolique de p-hydrazotoluide, le mélange prend une coloration rougeâtre et l'eau sépare de l'azo-

toluide; la liqueur filtrée, additionnée d'ammoniaque, laisse précipiter la base libre.

La p-tolydine cristallise en lamelles incolores, inodores, devenant jaunes par la dessiccation. Elle fond à 103°, en brunissant. Elle est soluble dans l'eau bouillante, davantage encore dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions, d'abord incolores, rougissent peu à peu.

Les sels sont généralement rougeâtres.

Le *chlorhydrate* cristallise en tables.

Le *sulfate* cristallise en aiguilles.

Le *picrate* est sous forme d'aiguilles brillantes, jaune rouge.

Le *chloroplatinate* est un précipité rouge foncé (Melius).

VI. Bases $C^{32}H^{20}Az^2$.

1° ÉTHYLÈNE-DICRÉSYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{20}Az^2$. Atom. . . $C^{16}H^{20}Az^2$.

On chauffe, dans un appareil à reflux, une molécule de bromure d'éthylène avec deux molécules d'orthotoluidine ; on ajoute de la potasse et on épuise par l'éther; celui-ci est évaporé et le résidu est purifié par cristallisation dans l'alcool.

L'éthylène-dicrésyldiamine cristallise, dans le pétrole léger, en grandes lamelles rhombiques, fusibles à 75-76°, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique. Distillée sur la poudre de zinc, elle donne de l'indol.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{20}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est sous forme d'un précipité jaune clair.

Le *sulfate*,

$$C^{32}H^{20}Az^2.S^2H^2O^8,$$

est peu soluble dans l'eau (Mauthner et Suida).

2° ÉTHYLÈNE-DITOLYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{20}Az^2$. Atom. . . $C^{16}H^{20}Az^2$.

(Voyez p. 616.)

VII. Bases $C^{36}H^{24}Az^2$.

1° ÉTHYLÈNE-DIÉTHYLPHÉNYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{24}Az^2 = C^4(C^4H^5)^2(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{24}Az^2 = C^2H^4.(Az.C^6H^5.C^2H^5)^2$.

(Voyez : p. 465.)

2° TÉTRAMÉTHYLDIAMIDODIPHÉNYLÉTANE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{24}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{24}Az^2 = Az(CH^3)^2C^6H^4.CH^2.CH^2.C^6H^4Az(CH^3)^2$.

Cette base a été obtenue par Schoop en faisant réagir le bromure d'éthylène sur la diméthylaniline.

Elle cristallise en fines aiguilles, soyeuses, groupées en faisceaux, fusibles à 50° et bouillant au-dessus de 300°. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'esprit de bois chaud, l'éther, la ligroïne.

L'*iodhydrate*,

$$C^{36}H^{24}Az.2HI,$$

qui est soluble dans l'eau et dans l'alcool, brunit à la lumière et se décompose à une température peu élevée.

Avec l'acide iodhydrique ioduré, il se forme des octaèdres d'un vert foncé, solubles dans l'éther pur et dans l'acide acétique chaud, ayant pour formule

$$C^{36}H^{24}Az^2I.2HI + I^2.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{24}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un sel peu stable, qui se décompose déjà vers 100°. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'*oxalate*,

$$C^{36}H^{24}Az^2.(C^4H^2O^8)^2,$$

est soluble dans l'eau, surtout à chaud. Même dissous, il se dissocie au-dessus de 80° ; mais, par le refroidissement, l'oxalate se forme de nouveau.

Le *picrate*,

$$C^{36}H^{24}Az^2.2(C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2),$$

est d'un jaune clair, peu soluble dans l'éther, le chloroforme et la ligroïne très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'esprit de bois.

Par l'action du brome sur la base, Schoop a obtenu un *dérivé bromé ;* avec l'acide azotique concentré, un corps jaune, sans doute un *dérivé nitré.*

VIII. Bases $C^{38}H^{26}Az^2$.

1° BASE D'HOFMANN ET MARTIUS.

Formules { Equiv. . . $C^{38}H^{26}Az^2$.
{ Atom. . . $C^{19}H^{26}Az^2 = [(CH^3)^2.C^6H^3]^2.Az^2(CH^2)(CH^3)^2$ (?).

Elle prend naissance, avec beaucoup d'autres produits, lorsqu'on méthyle l'aniline avec l'esprit de bois : l'expérience démontre que lorsque la méthylisation est terminée dans l'ammoniaque, elle se continue dans le groupe phénylique.

On chauffe, à 280-300°, 10 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline avec 6 kilogrammes d'alcool méthylique, pendant 8 à 10 heures, dans une autoclave émaillée. On traite le produit de la réaction par la chaux et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe de la diméthylaniline, de la diméthyltoluidine, de la diméthylxylidine, etc. Il reste comme résidu une grande quantité d'une huile basique, surnageant la solution de chlorure de calcium; elle se prend par le froid en une masse butyreuse, qu'on purifie par expression et par cristallisation dans l'alcool bouillant. C'est un mélange de plusieurs bases, dont l'une est facile à séparer, grâce à la facilité avec laquelle elle cristallise.

On dissout le tout dans l'acide chlorhydrique, on remet les bases en liberté, on élimine par expression les plus fusibles, puis on fait cristalliser la partie solide plusieurs fois dans l'alcool, jusqu'à ce que le point de fusion se fixe à 83°.

Cette base est une diamine insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose à l'état liquide, pour se concréter par le refroidissement; avec une solution étendue, on obtient directement de longues aiguilles soyeuses. Elle est également soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

Traitée par les agents oxydants, elle répand l'odeur du quinon; avec le bichromate de potassium, on obtient parfois une coloration bleue. On observe une coloration vert émeraude, lorsqu'on dissout la base dans la nitrobenzine et qu'on étend la solution sur un papier saupoudré d'iode.

Les sels sont très solubles et cristallisent mal, à l'exception de l'iodhydrate et du bromhydrate.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{38}H^{26}Az.2HCl,$$

ne cristallise qu'avec une solution au maximum de concentration.

Il est très soluble dans l'alcool. Additionnée de chlorure platinique, sa solution donne un précipité cristallin, jaune, qui ne paraît pas homogène; car on y observe des agrégations sphériques et des prismes bien définis.

L'*iodhydrate*,

$$C^{38}H^{26}Az^{2}.2HI,$$

est en grandes lames, fort peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *bromhydrate*,

$$C^{38}H^{26}Az^{2}.2BrH,$$

quoique fort soluble, cristallise avec facilité en lamelles rhombiques.

Le *chloromercurate*,

$$2(C^{38}H^{16}Az^{2}.2HCl).6HgCl,$$

est un précipité blanc, cristallin, que l'eau bouillante dissout et abandonne par le refroidissement en aiguilles incolores.

L'*iodométhylate*,

$$C^{38}H^{26}Az^{2}.C^{2}H^{3}I,$$

se prépare en chauffant, à 100°, 1 molécule de base avec 2 molécules d'iodure de méthyle. Il se fait une masse gypseuse, blanche, très adhérente au verre, assez soluble dans l'eau froide, mais que l'eau bouillante décompose avec production d'un corps insoluble. A l'ébullition, il se dégage de l'iodure de méthyle; et, par le refroidissement, il se dépose des aiguilles blanches, aplaties, constituant un iodométhylate soluble dans l'eau, encore mieux dans l'alcool.

Ce dérivé se comporte comme l'iodure d'un ammonium quaternaire. En effet, l'oxyde d'argent le convertit en un *hydrate* très alcalin, fort soluble, attirant l'acide carbonique de l'air, pour former un sel cristallisé. Neutralisé par l'acide chlorhydrique, cet hydrate fournit un sel bien cristallisé, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'on prépare aussi en attaquant l'iodure par le chlorure d'argent et l'acide chlorhydrique.

Ce sel représente un *chlorhydrate de chlorure*,

$$C^{38}H^{26}Az^{2}\left\{\begin{matrix}C^{2}H^{3}Cl\\HCl\end{matrix}\right.,$$

qui met en évidence le caractère diacide de la base.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{38}H^{26}Az^{2}\left\{\begin{matrix}C^{2}H^{3}Cl\\HCl\end{matrix}\right\}Pt^{2}Cl^{4},$$

est un précipité cristallin.

L'*hydrate*, qui a sans doute pour formule,

$$C^{38}H^{26}Az^2.C^2H^4O.HO,$$

fournit à la distillation de l'alcool méthylique et la base est régénérée.

Quant à cette dernière, Hofmann et Martius pensent qu'elle dérive de la benzidine,

$$C^{24}H^8(AzH^2)^2,$$

par méthylation des groupes amidés et du noyau phénylique :

$$C^{38}H^{26}Az^2 = C^{24}H^5(C^2H^3)^3.[Az(C^2H^3)^2]^2.$$

On peut encore admettre une autre interprétation : on peut se figurer 2 molécules de xylidine soudées par le méthylène, en même temps que 2 atomes d'hydrogène de la diamine ainsi produite sont remplacés par le méthyle :

$$C^{38}H^{26}Az^2 = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} [C^6H^3(C^3H^3)^2]^2 \\ C^2H^2 \\ (CH^3)^2. \end{array} \right.$$

Suivant Döbner, ce composé est identique avec le suivant.

2° TÉTRAMÉTHYLDIAMIDO-DIMÉTHYLDIPHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{26}Az^2 = C^6H^4[C^{16}H^{11}Az]^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{26}Az^2 = (CH^3)^2.C[C^6H^4.Az(CH^3)^2]$.

Döbner a préparé synthétiquement cette base en chauffant à 150° 1 molécule d'acétone avec 2 molécules de diméthylaniline et du chlorure de zinc :

$$C^6H^6O^2 + 2C^{16}H^{11}Az = H^2O^2 + C^{38}H^{26}Az^2.$$

On élimine par l'eau le chlorure de zinc, et on enlève la diméthylaniline non attaquée par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

Recristallisée dans l'alcool, la base se présente sous forme de belles et longues aiguilles, brillantes, fusibles à 83°.

L'auteur admet qu'elle est identique avec celle d'Hofmann et Martius : il explique sa formation, dans la fabrication de la diméthylaniline, par la présence de l'acétone dans l'alcool méthylique employé.

IX. Base d'Auger.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{34}Az^2 = C^{14}H^{12}(C^{16}H^{11}Az)^2$.
Atom. . . $C^{23}H^{32}Az^2 = C^6H^{13}.CH ; [C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$.

D'après V. Auger, l'œnanthol se combine avec la diméthylaniline, en présence du chlorure de zinc, d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{14}O^2 + 2\,C^{16}H^{11}Az = H^2O^2 + C^{46}H^{34}Az^2.$$

La base, ainsi obtenue, est facilement décomposée par les oxydants, avec séparation du groupe heptyle.

On mélange, dans un ballon, 240 grammes de diméthylaniline avec autant de chlorure de zinc, puis on ajoute, peu à peu, 100 grammes d'œnanthol. La température s'élève et le mélange devient homogène ; cependant, le dégagement de chaleur n'est pas dû seulement à la réaction elle-même, mais en grande partie à la polymérisation de l'œnanthol, sous l'influence du chlorure de zinc, réaction secondaire qu'il est impossible d'éviter. On chauffe le mélange pendant une heure au bain-marie ; on verse la masse pâteuse dans l'eau, on lave le liquide huileux qui se rassemble à la partie supérieure, et on le traite par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. La portion épaisse et colorée, qui n'entre pas en dissolution, est de l'œnanthol polymérisé.

Sursaturé par la soude, le soluté acide abandonne un liquide huileux, qu'on soumet à la distillation fractionnée : la diméthylaniline passe en premier lieu, tandis que le résidu est distillé dans le vide, sous une pression de 15 millimètres.

Le produit qui passe à 270-275° cristallise dans un endroit frais ; celui qui distille de 275 à 280° se solidifie partiellement, après avoir subi le contact d'un cristal de la base pure. On exprime les cristaux et on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

La base d'Auger cristallise en longues aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à 59°,5, bouillant à 275°, sous la pression de 15 millimètres.

Oxydée par le chloranile, le peroxyde de plomb, le perchlorure de fer ou le peroxyde de manganèse, elle ne fournit qu'une coloration passagère et on perçoit une forte odeur d'œnanthol ou d'acide œnanthylique ; on n'obtient pas le carbinol correspondant, sans doute à cause de la facile séparation du groupe heptylique. On arrive à un meilleur résultat en prenant pour point de départ le chlorure d'œnanthyle.

Leucobase d'Auger.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{32}Az^2$.
Atom. . . $C^{23}H^{32}Az^2$.

A 240 grammes de diméthylaniline et autant de chlorure de zinc bien sec, mélangés dans un ballon fermé par un tube à chlorure de calcium, on ajoute par petites portions 100 grammes de chlorure d'œnanthyle ; il se dégage de la chaleur et le mélange se colore en vert. En versant le tout dans l'eau, il se sépare un liquide huileux, qu'on lave à plusieurs reprises. On chasse par

distillation la diméthylaniline, on dissout le résidu dans son volume d'acide chlorhydrique concentré et on ajoute au soluté 40 à 50 fois son volume d'eau: il se dépose, après quelques heures, une huile épaisse, colorée, qui ne tarde pas à cristalliser. C'est un acétone qui répond à la formule,

$$C^{30}H^{25}AzO^{2},$$

en atomes,

$$C^{15}H^{25}AzO = C^{6}H^{15} : CO : C^{6}H^{4}Az(CH^{3})^{2}.$$

La dissolution chlorhydrique étendue étant filtrée et sursaturée par la soude, il se sépare une huile jaunâtre, qu'on purifie par plusieurs lavages ; en l'additionnant de son volume d'alcool, le mélange finit par se solidifier. Si la cristallisation est lente, on obtient un produit pulvérulent, jaune pâle, possédant une fluorescence verte, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. C'est la leucobase d'Auger.

Elle fond à 72°,5, bout sans décomposition à 298°, sous la pression de 15 millimètres.

Ses solutions acides ne se colorent pas, même à l'ébullition ; toutefois, elle s'oxyde facilement sous l'influence des oxydants usuels.

Aussi, le sel de platine ne peut être obtenu à l'aide d'une dissolution aqueuse, car le chlorure platinique agit comme oxydant, avec production d'un précipité bleu, qui est un chlorure double de platine et de la base oxydée.

Avec un soluté alcoolique, on obtient un précipité jaune pâle, cristallin, peu soluble.

En chauffant la base à 100°, en tubes scellés, avec de l'iodure de méthyle, il se fait un iodéthylate ayant pour formule,

$$C^{46}H^{52}Az^{2}.2\,C^{2}H^{5}I.$$

Ce sel, qui cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses, possède une saveur très amère. La chaleur le dédouble très nettement en ses générateurs.

Bleu d'œnanthyle.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \dots & C^{46}H^{50}Az^{2}. \\ \text{Atom.} \dots & C^{23}H^{50}Az^{2}. \end{cases}$$

Il se prépare au moyen de la leucobase d'Auger.

On ajoute 5 grammes de leucobase pulvérisée dans un litre d'eau et on verse du perchlorure de fer en excès : le liquide se colore immédiatement en bleu verdâtre, et, au bout de quelques minutes, l'oxydation est complète. En ajoutant alors du sel marin, jusqu'à saturation, le chlorure de la base oxydée se sépare en paillettes microscopiques, à reflets bronzés.

Ce chlorure est très soluble dans l'eau, qu'il colore en bleu indigo. La solution aqueuse est peu stable, car elle s'altère en quelques heures ; par

contre, lorsqu'on l'additionne d'iodure de potassium en excès, il se sépare un iodhydrate répondant à la formule

$$C^{46}H^{50}Az^{2}.HI$$

Ce sel cristallise dans l'alcool faible en petits prismes verts, qui rappellent par leur aspect les cristaux de vert de malachite.

Le bleu d'œnanthyle est facilement réduit par le zinc, en solution acide, de manière à reproduire la leucobase primitive. Un excès d'acide fait disparaître la couleur bleue des solutions ; mais cette coloration reparaît par une addition d'eau ou par neutralisation, ce qui indique la formation de sels acides non colorés.

La solution aqueuse du bleu d'œnanthyle teint directement la soie et le coton au tannin, avec une nuance très vive, rappelant celle du bleu de méthylène ; avec la laine, les résultats sont moins satisfaisants. Malheureusement, cette couleur est peu stable ; car, après quelques heures d'exposition au soleil, les tissus verdissent et se décolorent.

La solution bleue est-elle additionné de potasse ou de soude, même très diluée, elle vire au violet, puis laisse déposer, en se décolorant, une poudre rouge, qui est un produit de décomposition ; en effet, la liqueur filtrée possède une forte odeur ammoniacale, indice d'une séparation d'azote.

Heptylène diamidodiphénylé.

Formules { Équiv. . $C^{38}H^{26}Az^{2} = C^{14}H^{14}[C^{12}H^{4}(AzH^{2})]^{2}$.
Atom. . . $C^{19}H^{26}Az^{2} = C^{7}H^{14} : (C^{6}H^{4}.AzH^{2})^{2}$.

On mélange 50 grammes de chlorure d'heptylène et 200 grammes de benzine, on ajoute 8 grammes de chlorure d'aluminium, on abandonne le tout pendant deux jours, puis on chauffe pendant 3 heures à 30°. A la distillation fractionnée, on obtient :

1° Environ 8 grammes d'heptylbenzine, bouillant à 233°, sous la pression de 0,76.

2° 20 grammes d'heptylène diphénylé, cristallisant en longues aiguilles incolores, fusibles à 14°.

Ce dernier corps, nitré à la température ordinaire, fournit l'*heptylène dinitrophénylé*,

$$C^{14}H^{14}[C^{12}H^{4}(AzO^{4})]^{2},$$

sous forme d'une huile lourde, légèrement jaunâtre.

La solution alcoolique de ce carbure nitré est réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique. Il se fait un chlorure double d'étain et de la base, que l'acide chlorhydrique en excès précipite en flocons blancs ; le chlorure de la base se précipite de la même manière.

Le *nitrate* cristallise en petites tables brillantes, par le refroidissement d'un soluté contenant un léger excès d'acide azotique.

La base elle-même est une huile lourde, qui se colore facilement à l'air et qui ne se solidifie pas par le froid.

Chauffée à 100° en vase clos, pendant 3 heures, avec un excès d'acool méthylique et d'iodure d'éthyle, on obtient à la distillation un produit méthylé qui passe à 272-276°, sous la pression de 15 millimètres. Ce produit liquide, conservé dans un endroit frais, dépose à la longue des cristaux qui fondent, après purification dans l'alcool, à 59°,5, et qui possèdent la composition de la base dérivée de l'œnanthol,

$$C^{38}H^{26}Az^2 + 4\,C^2H^2 = C^{46}H^{34}Az^2.$$

En résumé :

1° L'œnanthol se combine avec la diméthylaniline, en présence du chlorure de zinc, pour engendrer une base qui est facilement décomposée par les oxydants, avec séparation du groupe heptyle, et qu'on peut reproduire synthétiquement par la méthylation de l'heptylène diamidodiphénylé.

2° Le chlorure d'œnanthyle fournit avec la diméthylaniline deux dérivés : *une leucobase*, répondant à la formule $C^{46}H^{32}Az^2$; *un acétone diméthylamidophénylhexylique*, ayant pour composition $C^{30}H^{23}AzO^2$ (Auger).

III

BASES $C^{2n}H^{2n-14}Az^2$.

I. Éthénylnaphtylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{10}Az^2 = C^4(C^{20}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{12}H^{10}Az^2 = C^{10}H^6 \langle {Az \atop AzH} \rangle C.CH^3$.

(Voyez : β-*naphtylène-diamine.*)

II. Bases $C^{26}H^{12}Az^2$.

1° MÉTHÉNYLDIPHÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^2 = CH.(AzC^6H^5).AzH(C^6H^5)$.

(Voyez p. 457.)

2° DIAMIDOFLUORÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^2 = C^{26}H^6(AzH^3)(AzH^3)$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^2 = C^{13}H^8(AzH^2)^2$.

Base qui se prépare en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique le dinitrofluorène. Elle prend naissance, à côté de la benzidine, dans la distillation de l'acide diamidodiphénique, en présence des alcalis :

$$C^{28}H^{12}Az^2O^8 = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{26}H^{10}Az^2O^2$$
$$C^{26}H^{10}Az^2O^2 + 2H^2 = H^2O^2 + C^{26}H^{12}Az^2.$$

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles qui fondent à 157°. Elle est fort peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, l'éther éthylnitreux la ramène à l'état de fluorène.

Le *sulfate* cristallise en lamelles peu solubles dans l'eau.

Le *dérivé diacétylé*,

$$C^{34}H^{16}Az^2O^4 = (C^4H^2O^2)^2.C^{26}H^{12}Az^2,$$

en atomes,

$$C^{17}H^{16}Az^2O^2 = C^{13}H^8(AzH.C^2H^3O)^2.$$

cristallise en lamelles.

3° PHÉNYLBENZÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}Az^2 = C^6H^5.C(AzH).AzH(C^6H^5)$.

(Voyez : *Benzénylamidine*, p. 1252.)

III. Bases $C^{28}H^{14}Az^2$.

1° ÉTHÉNYLDIPHÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = CH^3.C(Az.C^6H^5).AzH(C^6H^5)$.

(Voyez p. 458.)

2° BASE DE WANSTRAT.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = \begin{matrix} C^6H^5.CH.AzH \\ | \quad | \\ C^6H^5.CH.AzH \end{matrix}$ (?).

On réduit, par l'hydrogène naissant, le composé $C^{28}H^{10}Az^2S^2$, dérivé du thiobenzamide :

$$C^{28}H^{10}Az^2S^2 + 3H^2 = H^2S^2 + C^{28}H^{14}Az^2.$$

Elle cristallise dans l'eau en tables fusibles à 71°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate*, à 100°, a pour formule

$$C^{28}H^{14}Az^2.HCl.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{14}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

3° DIAMIDOSTILBÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2 = C^{28}H^8(AzH^2)(AzH^2)$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = [C^6H^4(AzH^2).CH]^2$.

Traité à l'ébullition par une solution alcoolique de sulfure ammonique, le dinitrostilbène ne donne que du nitramidostilbène,

$$C^{28}H^8(AzH^2)(AzO^4).$$

Pour obtenir la réduction complète, il faut chauffer en vase clos à 100°. On évapore la solution, on reprend par l'acide chlorhydrique et on précipite par un alcali.

Il cristallise à chaud dans l'alcool en lamelles brunissant à l'air, peu solubles dans l'eau, l'éther et la benzine. Il fond à 170° en brunissant, puis se sublime partiellement en lamelles incolores.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{14}Az^2.2HCl,$$

cristallise en lamelles blanches, solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique bouillant, peu solubles dans l'alcool.

Le *sulfate* est en cristaux aiguillés.

L'*azotate*, en grains cristallins, jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

4° BASE $C^{28}H^{14}Az^2$.

Base obtenue par Golubew, en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la dinitrodésoxybenzoïne.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{28}H^{10}(AzH^2)^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

5° TOLYLBENZÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C(Az.C^6H^4.CH^3).AzH^2$.

(Voyez p. 1258.)

6° PHÉNYL-PHÉNYLACÉTAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^2 = C^6H^5.CH^2.C(Az.C^6H^5).AzH^2$.

(Voyez p. 1261.)

IV. Bases $C^{30}H^{16}Az^2$.

1° BASE $C^{30}H^{16}Az^2$.

(Voyez : *Dianilinhydrine.*)

2° TOLYLPHÉNYLACÉTAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^2 = C^6H^5.CH^2.C(Az.C^6H^4.CH^3).AzH^2$.

(Voyez p. 1262.)

3° MÉTHÉNYLDITOLYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^2$.

(Voyez : *O-tolyldiamidine*, p. 536.)

4° ÉTHÉNYLPHÉNYLTOLYLAMIDINE.

Formules { Equiv. . . $C^{30}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^2 = CH^3.C(Az.C^7H^7).(AzH.C^6H^5)$.

(Voyez : *P-tolylamidine.*)

V. Bases $C^{32}H^{18}Az^2$.

1° ÉTHÉNYLÉTHYLDIPHÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^2 = CH^3.C(Az.C^6H^5).Az(C^2H^5.C^6H^5)$.

(Voyez : *Phénylamidines.*)

2° ÉTHÉNYLDITOLYLAMIDINE.

(Voyez : *P-tolylamidine.*)

3° BASE $C^{32}H^{18}Az^2$.

Base obtenue par Frankland et Evans au moyen du benzonitrile et du zinc-éthyle.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{18}Az^2.HCl,$$

cristallise en lames, assez solubles dans l'alcool[1].

VI. Pentényldiphénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{17}H^{20}Az^2 = C^4H^9.C(Az.C^6H^5).Az(C^6H^5)$.

(Voyez : *Phénylamidines.*)

VII. Diéthylenditolyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{22}Az$.
Atom. . . $C^{18}H^{22}Az = Az^2(C^7H^7)^2(C^2H^4)^2$.

(Voyez : *Dérivés de la p-toluidine.*)

1. Frankland et Évans. *J. of the Chem. Soc. of London*, 37, 563.

DIÉTHYLÈNE-DICRÉSYLDIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{22}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{22}Az^2$.

Elle se forme en même temps que l'éthylène-dicrésylamine et peut en être séparée au moyen de l'alcool, véhicule dans lequel elle est peu soluble.

Elle cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 170-171°.

A la distillation avec la poudre de zinc, elle fournit de l'indol.

IV

BASES $C^{2n}H^{2n-16}Az^2$.

I. **Bases** $C^{24}H^8Az^2$.

1° PHÉNANTHROLINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^{12}H^8Az^2$.

En traitant le m-diamidobenzol par la glycérine et l'acide sulfurique, Skraup a obtenu un corps, dont la constitution se rapproche de celle du phénanthrène, la *phénanthroline*, qu'il représente par le schéma suivant :

On obtient une notable quantité de cette base, lorsqu'on chauffe un mélange

d'acide sulfurique, de glycérine, de nitrobenzine et de β-*amidoquinoléine* (S.).

On chauffe à l'ébullition, pendant 5 à 6 heures, un mélange de 95 grammes de chlorure double d'étain et de m-diamidobenzol, 15 grammes de dinitrobenzol, 100 grammes de glycérine et autant d'acide sulfurique concentré. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on filtre, on rend la liqueur alcaline et on l'épuise par l'éther alcoolique. La solution éthérée abandonne à l'évaporation un liquide huileux, basique, constituant la phénanthroline impure.

Pour la purifier, on la dissout dans l'éther, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on évapore jusqu'à commencement de cristallisation, puis on ajoute de l'alcool. Il se dépose des cristaux de chlorhydrate de phénanthroline, qu'on lave à l'alcool et qu'on transforme en chromate. A cet effet, on dissout le sel dans l'eau et on ajoute une quantité calculée de dichromate de potassium. Il se forme bientôt de longues aiguilles jaunes, qu'on lave à l'eau et qu'on décompose à chaud par de l'ammoniaque diluée : il se sépare une huile jaune, qui se prend en cristaux par le refroidissement.

Le corps ainsi obtenu est l'*hydrate de phénanthroline*,

$$C^{24}H^8Az^2 + 2H^2O^2,$$

corps fusible à 65°,5.

La base anhydre se prépare en maintenant l'hydrate à 100°, pendant 2 heures, ou en le distillant à plusieurs reprises.

La phénanthroline est en cristaux fusibles à 78°, pouvant rester en surfusion jusqu'à la température ordinaire; elle bout au delà de 360° et n'est pas entraînée par la vapeur d'eau. Elle est peu soluble dans l'eau chaude, l'éther, la benzine, l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool et les acides dilués. L'eau bouillante l'abandonne par le refroidissement en cristaux hydratés.

Le *chlorhydrate basique*,

$$C^{24}H^8Az^2.HCl + H^2O^2,$$

s'obtient en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolution alcoolique de la base. Il est en longs prismes blancs, très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool.

Le *chlorhydrate neutre*,

$$C^{24}H^8Az^2.2HCl + H^2O^2,$$

se prépare en dissolvant à chaud la base dans une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré. Il se dépose par le refroidissement en petits prismes incolores, que l'eau dissout avec formation du composé basique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^8Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4 + H^2O^2,$$

est un précipité pulvérulent, couleur de chair, à peine soluble dans l'eau, même à chaud, ainsi que dans l'acide chlorhydrique.

Le *nitrate*,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}.AzO^{6}H,$$

se présente sous forme de longs prismes brillants, qu'on prépare en dissolvant la base à chaud dans l'acide azotique concentré, ajoutant ensuite de l'ammoniaque diluée, jusqu'à réaction légèrement acide.

Le *chromate*,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}.Cr^{2}O^{7},$$

est en aiguilles jaune d'or, solubles dans l'eau chaude et dans l'acide chlorhydrique dilué.

Le *picrate*,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2},$$

cristallise en prismes microscopiques, d'un jaune clair, fusibles à 228-240°.

Le *sulfate* et le *tartrate* constituent des prismes peu solubles dans l'alcool, qu'on prépare directement avec les acides et une dissolution alcoolique de la base.

L'*iodométhylate*,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}.C^{2}H^{3}I + H^{2}O^{2},$$

se prépare en chauffant à 100°, dans des tubes scellés, pendant 2 ou trois heures, 1 °/₀ de la base dans une solution contenant 4 °/₀ d'iodure de méthyle et 5 °/₀ d'alcool méthylique.

Il cristallise par le refroidissement en longs prismes d'un jaune foncé, assez solubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

L'addition du brome, à une solution alcoolique concentrée de la base, fournit des cristaux rouges, fusibles à 176-178°, ayant pour formule,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}.HBr + C^{24}H^{8}Az^{2}Br^{2}.$$

Ce composé est détruit par l'ammoniaque, avec formation d'hydrate.

Lorsqu'on additionne d'eau de brome une solution aqueuse de l'hydrate de la base, il se fait un précipité jaune-rougeâtre, constitué par des prismes courts, à peine solubles dans l'eau froide, fondant à 149° et paraissant avoir pour formule,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}Br^{2}.$$

Ce produit d'addition est lentement décomposé par l'eau bouillante, avec dégagement de brome ; l'ammoniaque le décompose immédiatement, avec formation d'hydrate de la base.

Ce dibromure n'est pas attaqué par l'alcool à froid ; mais à chaud, il se trans-

forme en cristaux d'un rouge sombre, qui, versés dans l'alcool froid, ont pour composition,

$$(C^{24}H^8Az^2)^2Br^3.$$

Ce corps fond à 176-178°. Par une ébullition prolongée avec l'alcool, il se décompose à son tour en donnant plusieurs produits, dont le dernier terme a été isolé. C'est un corps qui cristallise en aiguilles à peine colorées, fondant vers 279°, très peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'eau, ayant pour formule,

$$C^{24}H^8Az^2.HBr + aq;$$

Les eaux mères alcooliques fournissent, par concentration, de petits prismes, qui ne fondent pas encore à 300°.

En chauffant à 120-130°, en tubes scellés, pendant 3 ou 4 heures, la phénanthroline avec de l'eau et un excès de brome, on recueille une masse visqueuse qui, sous l'influence de l'ammoniaque, dégage de l'azote et laisse déposer un corps amorphe, sans doute un mélange de dibromo et de tribromophénanthroline,

$$C^{24}H^6Br^2Az^2, C^{24}H^5Br^3Az^2.$$

On voit que l'action du brome sur la base est fort complexe.

L'hydrogène naissant donne également plusieurs dérivés.

Fait-on bouillir 2 parties de phénanthroline avec 20 parties d'acide chlorhydrique et 40 parties d'étain, le liquide étant privé d'étain, puis rendu alcalin et agité avec de l'éther, la solution éthérée fournit à l'évaporation un résidu qui ne passe à la distillation qu'à une haute température. C'est un liquide oléagineux, qui se prend à la longue en une masse amorphe, très soluble dans l'éther, l'alcool et même l'eau bouillante, à peine soluble dans l'eau froide, sans doute un mélange de *tétrahydro* et *octohydrophénanthroline*.

Ce produit donne un chloroplatinate coloré, difficile à purifier. Il réagit sur l'iodure de méthyle en formant des produits amorphes (Skraup et Vortmann).

Acide dipyridyl-dicarbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8Az^2O^8 = 2C^2O^4(C^{20}H^8Az^2) + 2H^2O^2$.
Atom. . . $C^{12}H^8Az^2O^4 + 2H^2O$.

C'est le produit d'oxydation normal de la phénanthroline.

On suspend la base dans beaucoup d'eau, on ajoute à froid une solution étendu de permanganate du potassium, dans la proportion de 5 molécules du sel pour 3 molécules de base.

Après filtration et concentration au bain-marie, il se dépose d'abord des cristaux inattaqués de phénanthroline, environ 5 %; le liquide est alors presque neutralisé par l'acide nitrique, puis additionné de nitrate d'argent et

d'acide nitrique, tant qu'il se fait un précipité. Ce dernier, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide dipyridyl-dicarbonique.

Le liquide filtré renferme un sel d'argent soluble, d'où l'on peut isoler l'acide en précipitant l'argent par l'acide chlorhydrique, neutralisant par la soude et précipitant par l'acétate de cuivre. Cet acide, qui a pour formule $C^{14}H^{5}AzO^{8}$, n'est autre chose que l'*acide quinoléique.*

L'acide dipyridyl-dicarbonique se présente sous forme de grands cristaux incolores, appartenant au système triclinique. Il est peu soluble dans l'eau froide, l'éther et la benzine, très soluble dans l'alcool. Il fond à 217°, mais en se décomposant.

Ses solutions donnent :

Avec le sulfate ferreux, *une coloration jaune-rougeâtre ou rouge sang*, suivant la concentration, coloration qu'une lessive de soude ne fait pas disparaître.

Avec le chlorure ferrique et le carbonate de sodium, *un précipité jaune*, d'abord amorphe, puis devenant cristallin avec le temps.

Avec l'eau de brome, une *coloration jaune.*

Comme les acides carbopyridiques, il contracte à la fois des combinaisons avec les bases et avec les acides.

Le *sel neutre de potassium*,

$$C^{24}H^{6}K^{2}Az^{2}O^{8},$$

se prépare en dissolvant une molécule d'acide dans deux molécules de potasse, évaporant dans l'acide et lavant à l'alcool. Il est en cristaux blancs, très déliquescents.

Le *sel acide de potassium*,

$$C^{24}H^{7}KAz^{2}O^{8} + aq,$$

s'obtient comme le précédent, mais en diminuant de moitié l'alcali. Il cristallise en prismes très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, perdant leur eau de cristallisation à 100°.

Le *sel neutre de calcium*,

$$C^{24}H^{6}Ca^{2}Az^{2}O^{8} + 3H^{2}O^{2},$$

s'obtient en additionnant de chlorure de calcium une solution ammoniacale de l'acide, évaporant à sec et lavant à l'eau.

Le *sel neutre de baryum*,

$$C^{24}H^{6}Ba^{2}Az^{2}O^{8} + 3aq,$$

se forme lorsqu'on neutralise par l'eau de baryte une solution aqueuse de l'acide : le liquide reste limpide à froid et laisse déposer le sel à l'ébullition.

Le *sel neutre de cuivre*,

$$C^{24}H^{6}Cu^{2}Az^{2}O^{8} + 3H^{2}O^{2},$$

est un précipité cristallin, bleu, à peine soluble dans l'eau, qu'on obtient en ajoutant de l'acétate de cuivre à une solution aqueuse de l'acide.

Le *sel d'argent*,

$$C^{24}H^7AgAz^2O^8 + 4H^2O^2,$$

se prépare en dissolvant l'acide dans 50 fois son poids d'eau bouillante, acidulant avec quelques gouttes d'acide nitrique, puis ajoutant du nitrate d'argent : il se fait un précipité blanc d'aiguilles, présentant la composition ci-dessus.

Lorsqu'on traite par le nitrate d'argent une solution ammoniacale de l'acide, le précipité est encore cristallin, mais il donne à l'analyse des chiffres qui correspondent à un mélange de sel acide et de sel neutre.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^8Az^2O^8.2HCl,$$

est en prismes transparents, très solubles dans l'eau. On évapore une solution chlorhydrique et on additionne la masse gommeuse, qui reste comme résidu, d'acide chlorhydrique concentré : les cristaux prismatiques se déposent au bout de quelques jours.

Il existe deux *chloroplatinates*.

Une solution chlorhydrique d'acide dipyridyl-dicarbonique est-elle additionnée de chlorure platinique, il se dépose, au bout de quelques heures, de grands prismes jaunes, ayant pour formule,

$$C^{24}H^8Az^2O^8.HCl.PtCl^2 + 3H^2O^2.$$

Évaporées dans le vide, les eaux mères abandonnent des lamelles orthorhombiques, d'un jaune clair ayant pour composition :

$$C^{24}H^8Az^2O^8.2HCl.Pt^2Cl^4 + 3H^2O^2.$$

Acide dipyridyl-monocarbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^8Az^2O^4$. / Atom. . . $C^{11}H^8Az^2O^2$.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide dipyridyl-dicarbonique perd de l'acide carbonique et laisse pour résidu un acide monocarboné,

$$C^{24}H^8Az^2O^8 = C^2O^4 + C^{11}H^8Az^2O^4.$$

Ce nouvel acide cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 183°, solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool chaud et dans les acides minéraux dilués.

En solution aqueuse, il donne :

Par le chlorure ferrique, *une coloratiou rouge-brun.*

Par l'acétate de cuivre, un *précipité bleu foncé*, formé d'aiguilles peu solubles dans l'eau bouillante.

Par le nitrate d'argent, un *précipité blanc*, soluble dans un excès de réactif, comme dans un excès d'acide.

Par l'eau de brome, un *précipité rougeâtre*, cristallin.

Le *sel de calcium*,

$$C^{22}H^{7}CaAz^{2}O^{4} + H^{2}O^{2},$$

se prépare en faisant bouillir l'acide avec de l'eau et du carbonate de calcium. Il se présente sous forme d'aiguilles brillantes, qui perdent leur eau de cristallisation à 220°.

Le *sel d'argent*,

$$C^{22}H^{7}AgAz^{2}O^{4} + aq,$$

est un précipité cristallin, soluble dans l'eau chaude.

2° PSEUDOPHÉNANTHROLINE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{8}Az^{2}$. Atom. . . $C^{12}H^{8}Az^{2}$.

En traitant le p-diamidobenzol, comme le m-diamidobenzol, par sa méthode générale de synthèse, Skraup a obtenu une base isomérique avec la phénanthrone, la *pseudophénanthroline*, à laquelle il attribue le schéma suivant :

CH
Az CH
C CH
HC C
HC C
C CH
Az CH
CH

Pour la préparer, Skraup et Vortmann chauffent pendant 5 heures, au réfrigérant ascendant, un mélange de 110 grammes de chlorure double d'étain et de p-phénylène-diamine, 35 grammes de nitrobenzine, 100 grammes de glycérine et autant d'acide sulfurique. On verse dans l'eau le produit de la réaction, on sursature par la potasse et on épuise par l'éther alcoolique. La solution éthérée est agitée avec l'acide chlorhydrique, puis on évapore la solution aqueuse, qui contient à l'état de chlorhydrates la nouvelle base et la p-phénylène-diamine non attaquée. La séparation s'effectue en traitant par l'acide chlorhydrique concentré la solution aqueuse du mélange des deux sels, le chlorhydrate de phénylène-diamine se précipitant seul dans ces conditions.

On purifie la pseudophénanthroline en passant par le chromate, décomposant ce sel par l'ammoniaque et distillant la base. Il passe un liquide huileux, qui se prend en une masse cristalline blanche, fondant à 173°.

Lacoste admet que la m-nitraniline est seule capable de donner naissance à une phénanthroline, $C^{24}H^{8}Az^{2}$, en faisant bouillir au réfrigérant ascendant un mélange de glycérine, de nitrobenzine et d'acide sulfurique.

Avec la p-nitraniline, Bornemann a obtenu une pseudophénanthroline, identique avec celle de Skraup et Vortmann. On la sépare de la p-nitroquinoléine, produit principal de la réaction, en précipitant par l'eau cette dernière base de sa solution alcoolique, après décoloration par le noir animal.

La pseudophénanthroline est peu soluble dans l'éther, assez soluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, très soluble dans l'alcool et dans les acides dilués.

Elle forme avec l'eau un hydrate cristallin, formé de longues aiguilles efflorescentes, fusibles à 173°, comme la base anhydre, paraissant avoir pour formule,

$$C^{24}H^{8}Az^{2} + 4H^{2}O^{2}.$$

Les solutions, qui ont une faible réaction alcaline, donnent les réactions suivantes :

Avec le chlorure ferrique, *une coloration rouge;*

Avec l'acétate de cuivre, *un précipité vert,* amorphe, devenant cristallin par la chaleur;

Avec le nitrate d'argent, *un précipité blanc,* amorphe, qui devient cristallin à chaud.

Chlorhydrate neutre, $C^{24}H^{8}Az^{2}.2HCl$.

On le prépare en dissolvant la base dans un excès d'acide.

Grands prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'acide chlorhydrique concentré.

Chlorhydrate basique, $C^{24}H^{8}Az^{2}.HCl$.

On dissout les deux composants en proportions équivalentes.

Il cristallise en lamelles blanches, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid,

Chloroplatinate,

$$C^{24}H^8Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4 + 3aq.$$

Précipité orangé, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Chromate,

$$(C^{24}H^8Az^2.HCr^2O^7)^2 + 5aq.$$

Aiguilles en prismes orangés, à peine solubles dans l'eau froide.

Lorsqu'on chauffe une solution méthylique de la base avec de l'iodure de méthyle, à une température de 100-110°, on obtient deux *iodométhylates*, qu'on sépare par cristallisations fractionnées dans l'eau :

1° $C^{24}H^8Az^2(C^2H^3I)^2 + H^2O^2$, dérivé le moins soluble, cristallisant en lamelles épaisses, d'un rouge grenat, appartenant au système orthorhombique.

2° $C^{24}H^8Az^2.C^2H^3I + H^2O^2$. — Aiguilles orangées.

Une solution aqueuse de chlorhydrate de pseudophénanthroline donne avec l'eau de brome un précipité cristallin, jaune, qui paraît avoir pour formule,

$$C^{24}H^8Az^2.Br^4.$$

Ce tétrabromure perd du brome à l'air et se transforme en une poudre rouge, sans doute un *dibromure*.

Par une courte ébullition avec un peu d'alcool, il se convertit en aiguilles jaunes, qui se transforment à l'air en dibromure, et qui paraît être un bromhydrate de dibromure,

$$C^{24}H^8Az^2.Br^2.2HBr.$$

Par une ébullition prolongée dans l'alcool, on obtient un bromhydrate,

$$C^{24}H^8Az^2.2HBr,$$

qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 170-172°.

Le tétrabromure, le dibromure et le bromhydrate de dibromure, traités par l'ammoniaque, dégagent de l'azote et régénèrent la base.

Une solution aqueuse de chlorhydrate, traitée par l'iodure ioduré de potassium, fournit un précipité cristallin, d'un vert noirâtre, sans doute un diiodure, qui perd de l'iode au contact de l'air et se transforme en une poudre rougeâtre, L'ammoniaque le décompose lentement à chaud, en produisant une solution, qui passe peu à peu du vert foncé au jaune clair. L'acide sulfurique le détruit à chaud, avec mise en liberté de la base. Enfin, bouilli avec de l'alcool, il donne des aiguilles d'un gris bleuâtre, probablement un iodhydrate d'iodure,

$$C^{24}H^8Az^2.I^2.HI.$$

Acide m-dipyridyl-dicarbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8Az^2O^8$.
Atom. . . $C^{12}H^8Az^2O^4$.

C'est le produit unique de l'oxydation de la pseudophénanthroline par le permanganate de potassium.

Pour l'isoler, on neutralise par l'acide acétique le produit de la réaction, on précipite par l'acétate de cuivre et on décompose le précipité par l'acide sulfurique.

Il cristallise en petits prismes retenant un équivalent d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100-105°.

Il est assez soluble dans l'eau chaude et dans les acides, fort peu dans l'alcool, à peine dans l'éther et le chloroforme. Il fond à 215°, en se décomposant.

Sa solution aqueuse donne :

Avec le sulfate ferreux, *une coloration orangée ;*

Avec le chlorure ferrique, un *précipité floconneux*, blanc.

La solution ammoniacale se comporte de la manière suivante :

Avec le chlorure de calcium, un *précipité cristallin*, qui ne se forme qu'avec lenteur, alors que le chlorure de baryum ne produit aucun précipité ;

Avec le sulfate ferreux, un *précipité rouge*, floconneux ;

Avec le sulfate de nickel, un *précipité bleu clair*, floconneux ;

Avec les sels de cobalt, un *précipité rouge*, floconneux, soluble dans un excès de réactif ;

Avec le sulfate de zinc et le sous-acétate de plomb, des *précipités blancs*, floconneux ;

Avec les sels de mercure au maximum et au minimum, des *précipités pulvérulents*, incolores ;

Avec l'acétate de cuivre, un *précipité bleu*, amorphe à froid, cristallin à chaud.

Le *sel neutre de potassium*,

$$C^{24}H^6K^2Az^2O^8 + 5H^2O^2,$$

est en lamelles très solubles dans l'eau.

Le *sel acide*,

$$C^{24}H^7KAz^2O^8 + 2H^2O^2,$$

cristallise en petits prismes.

Le *sel de calcium*,

$$C^{24}H^6Ca^2Az^2O^8 + 5H^2O^2,$$

se présente sous forme de lamelles ou d'aiguilles peu solubles dans l'eau.

Le *sel neutre d'argent*,

$$C^{24}H^6Ag^2Az^2O^8 + aq,$$

se prépare en mélangeant des solutés équimoléculaires d'acide et de nitrate d'argent.

Avec un excès d'azotate, il se fait un précipité cristallin, qui paraît constituer une combinaison moléculaire de sel acide et de sel neutre.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{24}H^6Cu^2Az^2O^8 + 7aq,$$

est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acétate de cuivre.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^8Az^2O^8.HCl + H^2O^2,$$

cristallise en prismes clinorhombiques, très solubles dans l'eau, fort peu dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^8Az^2O^8.HCl.PtCl^2 + 4H^2O^2,$$

cristallise en lamelles orangées, insolubles dans l'eau froide, à peine dans l'acide chlorhydrique, mais très solubles dans l'eau bouillante, qui fournit un mélange de cristaux rouges et de cristaux jaunes.

3° AZOPHÉNYLÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^8Az^2$. Atom. . . $C^{12}H^8Az^2 = \begin{array}{l} C^6H^4 : Az \\ \quad\quad\ \ | \\ C^6H^4 : Az. \end{array}$

Il a été découvert par Rasenack, en 1872, en soumettant à la distillation l'azobenzoate de chaux avec de la chaux. Il passe une huile rouge, qui se concrète, après quelque temps, en une masse recouverte et traversée par de longues aiguilles jaunes. Celles-ci, purifiées par sublimation, constituent des aiguilles fines, brillantes, d'un jaune clair, fusibles à 171°, distillables dans un courant de vapeur d'eau, bouillant au-dessus de 360°.

Suivant Claus, les 3 azobenzoates de calcium, *ortho*, *méta* et *para*, fournissent le même azophénylène à la distillation. Il ne s'en forme pas lorsqu'on fait passer des vapeurs d'azobenzide dans un tube chauffé au rouge, lorsqu'on attaque par les alcalis le dinitrodiphényle, ou encore dans l'oxydation de la benzidine.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on dissout le produit brut de la distillation de l'azobenzoate calcique dans de l'alcool saturé d'ammoniaque, puis on dirige

dans le soluté un courant d'hydrogène sulfuré : il se précipite de l'hydrazophénylène, tandis que les impuretés restent dissoutes. Ce corps, soumis à une seule sublimation, reproduit son générateur, fusible à 171° (Claus).

L'azophénylène est peu soluble dans l'eau bouillante, à peine dans l'eau froide. Il exige 50 parties d'alcool froid pour se dissoudre et beaucoup moins d'alcool bouillant; il est moins soluble dans l'éther et dans la benzine. A la sublimation, il répand une odeur qui rappelle celle de la cannelle.

L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration rouge, mais sans former d'acide sulfoconjugué, car l'eau le précipite inaltéré de cette dissolution. L'acide nitrique le transforme en dérivés nitrés.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans sa solution alcoolique ou benzinique, le liquide se colore en rouge et laisse déposer un corps d'un rouge carmin magnifique, ayant pour formule,

$$C^{24}H^8Az^2.Cl^2.$$

Ce *dichlorure* perd lentement son chlore à l'air, rapidement dans l'eau chaude, avec mise en liberté du générateur.

Il existe également un *dibromure*,

$$C^{24}H^8Az^2.Br^2.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^8Az^2.ClH,$$

se prépare en chauffant l'azophénylène à 120° avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Il cristallise en grandes aiguilles rhombiques, peu stables, d'un jaune intense, dédoublable par l'eau.

L'*iodhydrate* est un composé vert foncé, presque noir, constituant des masses cristallines, brillantes, rappelant celles de l'iode.

Le *chloroplatinate* est sous forme de petites aiguilles dorées, très brillantes, ayant pour composition,

$$C^{24}H^8Az^2.HCl.PtCl^2,$$

Le *chloraurate*,

$$C^{24}H^8Az^2.HCl.Au^2Cl^3,$$

est un beau précipité jaune, confusément cristallin.

Le *chloromercurate*,

$$C^{24}H^8Az^2.HCl.4HgCl,$$

se prépare en ajoutant du chlorure mercurique à une solution chlorhydrique bouillante d'azophénylène. Par le refroidissement, il se dépose en très beaux cristaux, légèrement brunâtres. Il est à peine soluble dans l'acide chlor-

hydrique froid, mais il se dissout à chaud et cristallise de nouveau par le refroidissement. Les alcalis déterminent dans ses solutions un précipité blanc grisâtre, probablement une combinaison de la base avec l'oxyde mercurique, car le corps reproduit le chloromercurate avec l'acide chlorhydrique.

Le *bromhydrate*,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}.HBr,$$

est en beaux cristaux brunâtres, comme le sel précédent (Claus et Heusinger).

L'azophénylène se dissout dans l'acide nitrique étendu, mais sans former avec cet acide de combinaison stable, car il cristallise par concentration. Cette solution, additionnée de nitrate mercurique ou argentique, donne naissance à des sels doubles.

Le *dérivé mercurique*,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}.2AzO^{6}Hg,$$

est en cristaux d'un rouge rubis, assez stables, car on peut le faire recristalliser dans l'acide nitrique étendu et bouillant. Son soluté n'est pas précipité en noir par l'hydrogène sulfuré : on obtient un dépôt vert foncé, contenant la totalité du mercure combiné avec l'hydrodiazophénylène.

L'*argentonitrate*,

$$C^{24}H^{8}Az^{2}.2AzO^{6}Ag,$$

est un précipité jaune, lourd, que l'acide nitrique bouillant dissout, pour l'abandonner par le refroidissement en magnifiques plaques dorées.

Ce sel détone par la chaleur. L'eau le dédouble à l'ébullition ; l'acide chlorhydrique en sépare du chlorure d'argent ; la potasse en excès précipite un mélange d'oxyde d'argent et d'azophénylène, que l'acide chlorhydrique transforme en un corps jaune, insoluble, peut-être le sel double d'azophénylène et de chlorure d'argent, car l'acide chlorhydrique concentré met ce dernier sel en liberté.

L'azophénylène ne s'unit pas au chlorure stanneux.

Chauffé avec du perchlorure de phosphore, il donne à la distillation du trichlorure de phosphore et il reste un corps rouge, dont on peut isoler une substance fusible à 144°, l'*azophénylène dichloré*, $C^{24}H^{6}Cl^{2}Az^{2}$ (Claus et Heusinger).

Nitro-azophénylène.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{7}(AzO^{4})Az^{2}$.
Atom. . . $C^{12}H^{7}(AzO^{2})Az^{2}$.

Un mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants n'attaque l'azophénylène que très lentement : il faut une ébullition maintenue pendant plusieurs heures pour obtenir ce dérivé mononitré.

Il cristallise en aiguilles fines, d'un jaune vert, fondant à 209-210°; à une température plus élevée, il se sublime.

Traité en solution alcoolique ammoniacale par l'hydrogène sulfuré, il donne finalement un corps rouge, qui se dissout dans les acides avec une coloration rouge carmin.

On obtient des produits nitrés différents lorsqu'on fait réagir l'acide azotique fumant seul sur l'azophénylène, ou sur une solution alcoolique de ce corps. Il se forme des produits rouges, difficiles à purifier. Toutefois, on peut isoler un corps fusible à 131°, non sublimable, détonant par la chaleur, paraissant constituer un *dinitro-azophénylène*,

$$C^{24}H^{6}(AzO^{4})^{2}Az^{2}.$$

Hydrazophénylène.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{10}Az^{2}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{10}Az^{2} = \begin{matrix} C^{6}H^{4}.AzH \\ | \\ C^{6}H^{4}.AzH. \end{matrix} \end{cases}$$

Obtenu par Rasenack en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution acoolique d'azophénylène, saturée d'ammoniaque. Le liquide se colore en brun, et il se sépare bientôt des lamelles rhombiques, qui se colorent rapidement en bleu ou en vert : c'est l'hydrazophénylène.

Il semble exister entre ce corps et son générateur un composé intermédiaire, cristallisant en aiguilles bleues.

L'hydrazophénylène, à peine soluble dans l'eau et la benzine, est peu soluble dans l'alcool. Il se dédouble vers 200°, en azophénylène et en hydrogène, en donnant presque toujours le corps intermédiaire bleu. Il se dissout à l'ébullition dans les acides étendus, avec une coloration verte, puis dépôts de cristaux verts, n'ayant pas de composition constante. L'acide sulfurique le colore en vert foncé; la solution devient bientôt jaune, reprend sa couleur verte à l'air et laisse finalement déposer des cristaux vert olive, perdant de l'acide par des lavages à l'eau.

Le *chloroplatinate* paraît avoir pour formule,

$$(C^{24}H^{10}Az^{2})^{2}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

II. Bases $C^{26}H^{10}Az^{2}$.

1° MÉTHYLPHÉNANTHROLINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{26}H^{10}Az^{2} = C^{2}H\,[C^{24}H^{8}Az^{2}]. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{15}H^{10}Az^{2}. \end{cases}$$

On la prépare synthétiquement, par le procédé général de Skraup, en chauffant un mélange de glycérine, d'acide sulfurique, de nitrobenzine et de m-toluylène-diamine ($CH^3 : AzH : AzH^2 : 1 : 2 : 4$).

Le produit de la réaction est versé dans l'eau, soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, pour éliminer l'excès de nitrobenzine; on précipite alors par la potasse, on reprend par l'acide chlorhydrique et on évapore à cristallisation,

Pour purifier la base, on la transforme en chromate; on décompose ce sel par l'ammoniaque et on procède à une dernière cristallisation (Skraup et Fischer).

La méthylphénanthroline cristallise en prismes courts, fusibles à 95-96°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, distillant sans altération à une température élevée.

Le *chlorhydrate basique*,

$$C^{26}H^{10}Az^2.HCl + 4H^2O^2,$$

est en longues aiguilles déliées, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le *chromate*,

$$C^{26}H^{10}Az^2.HCr^2O^7,$$

cristallise en aiguilles jaune rougeâtre, peu solubles dans l'eau froide.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{10}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4 + 2H^2O^2,$$

est un précipité cristallisé, jaune clair, à peine soluble dans l'eau,

Le *picrate* fond à 253°, mais en se décomposant.

Acide phénanthroline-carbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^8Az^2O^4 = C^2O^4(C^{24}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{13}H^8Az^2O^2$.

Tandis que l'acide nitrique et le permanganate de potassium, en solution alcaline, n'ont pas d'action sensible sur la méthylphénanthroline, celle-ci est transformée à froid par l'acide chromique et l'acide sulfurique en acide phénanthroline-carbonique. On précipite par l'eau le produit de la réaction, on reprend le précipité par l'ammoniaque et on acidule par l'acide chlorhydrique la solution ammoniacale (S. et F.).

Cet acide cristallise en petites aiguilles incolores, fort peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, solubles dans les acides minéraux. Il fond à 227°, en se décomposant.

Le *sel de calcium*,

$$(2C^{26}H^7CaAz^2O^4 + 5H^2O^2)^2 + C^{26}H^8Az^2O^4,$$

cristallise en petites aiguilles incolores. La solution aqueuse donne des précipités amorphes, avec les sels des métaux lourds : argent, cuivre, plomb, cobalt, nickel, fer, mercure.

Distillé avec de la chaux, il donne de la phénanthroline,

$$C^{26}H^8Az^2O^4 = C^2O^4 + C^{24}H^8Az^2.$$

Skraup et Fischer ont proposé les schémas suivants pour la méthylphénanthroline et l'acide phénanthroline-carbonique :

Az — H^3C — Az   Az — CO^2H — Az.

2° CARBODIPHÉNYLIMIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{10}Az^2$.
{ Atom. . . $C^{13}H^{10}Az^2 = Az(C^6H^5) : C : Az(C^6H^5)$.

(Voyez : *Dérivés cyanés de l'aniline.*)

3° BENZÉNYLPHÉNYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{10}Az^2$.
{ Atom. . . $C^{13}H^{10}Az^2 = C^6H^5.C \langle {AzH \atop Az} \rangle C^6H^4$.

(Voyez : *Bases* $C^{2n}H^{2n-8}Az^2$).

III. Bases $C^{28}H^{12}Az^2$.

1° BENZÉNYLTOLUYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Az^2 = C^6H^5.C \begin{matrix} // Az \searrow \\ \diagdown AzH \nearrow \end{matrix} C^6H^3.CH^3$.

(Voyez : *Amidines de l'o-toluylène-diamine.*)

2° TOLÉNYLPHÉNYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Az^2 = CH^3.C^6H^4.C \begin{matrix} \diagup AzH \searrow \\ \diagdown\diagdown Az \nearrow \end{matrix} C^6H^4$.

(Voyez : *Amidines de l'o-phénylène-diamine.*)

3° BASE $C^{28}H^{12}Az^2$.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}Az^2$.

Suivant Ekmann et Kühn, cette base prend naissance lorsqu'on sature l'hydrobenzamide avec un courant gazeux d'acide chlorhydrique et qu'on distille jusqu'à 230°. Il reste dans la cornue un résidu qu'on épuise par l'alcool ; ce dernier, à l'évaporation, abandonne d'abord du chlorhydrate de lophine et un peu d'amarine. Ces corps étant séparés, on ajoute au liquide de la potasse, qui précipite un liquide huileux, qu'on lave à l'eau bouillante et qui répond à la formule,

$$C^{42}H^{20}Az^2,$$

après avoir été transformé en oxalate.

Les eaux mères, qui ont fourni cet oxalate, traitées par la chaux, donnent une nouvelle base cristallisée, isomérique avec la précédente, fusible à 190° (K.), à 200° (E).

Enfin, les dernières eaux mères, traitées par l'acide chlorhydrique, donnent le chlorhydrate de la base signalée en premier lieu par Ekmann,

$$C^{28}H^{12}Az^2,$$

base huileuse, qui résulte en définitive de l'hydrobenzamide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{12}Az^2.HCl,$$

cristallise en grosses tables, fusibles à 220°, assez solubles dans l'eau et dans l'acide acétique.

IV. Bases $C^{30}H^{14}Az^2$.

1° TOLÉNYLTOLUYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{14}Az^2 = CH^3.C^6H^4.C \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown Az \diagup \end{matrix} C^6H^3.CH^3$.

(Voyez : *Amidines de l'o-toluylène-diamine.*)

2° BENZÉNYLXYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown Az \diagup \end{matrix} CH^2(C^6H^3)^2$.

Voyez : *Amidines de la xylène-diamine.*)

3° BENZÉNYLÉTHYLPHÉNYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{14}Az^2 = C^6H^5.C \begin{matrix} \diagup Az(C^2H^5) \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown Az \diagup \end{matrix} C^6H^4$.

(Voyez : *Bases* $C^{24}H^{2n-8}Az^2$.)

V. Bases $C^{32}H^{16}Az^2$.

1° DIÉTHYLIDÈNE-BENZIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{16}Az^2 = (C^4H^2)^2(C^{24}H^{12}Az^2)$.
Atom. . . $C^{16}H^{16}Az^2 = C^{12}H^8(Az.C^2H^4)^2$.

Dérivé obtenu par Schiff en faisant réagir l'aldéhyde sur la benzidine :

$$2C^4H^4O^2 + C^{24}H^{12}Az^2 = 2H^2O^2 + C^{32}H^{16}Az^2.$$

Cristaux peu solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* a pour formule,

$$C^{32}H^{16}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

2° TOLÉNYLXÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{16}Az^2 = CH^3.C^6H^4.C \begin{smallmatrix} AzH \\ Az \end{smallmatrix} C^6H^2(CH^3)^2$.

(Voyez : *Amidines de la xylène-diamine.*)

3° BASE CHLORÉE DE WALLACH.

Formules { Équiv. . $C^{32}H^{15}ClAz^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{15}ClAz^2 = \begin{matrix} CH^3.C : AzC^6H^5 \\ | \\ CH^2.CCl : AzC^6H^5. \end{matrix}$

Lorsqu'on mélange en poudre l'acétanilide et le perchlorure de phosphore, en évitant l'élévation de température, on obtient un liquide jaune clair, qui dépose par le froid de belles aiguilles peu stables, constituant un *imido-chlorure*,

$$C^{16}H^8ClAz,$$

en atomes,

$$C^8H^8ClAz = CH^3CCl : Az.C^6H^5.$$

Chauffé à l'abri de l'humidité, ce chlorure fond à 50°. Au-dessus de cette température, il émet des vapeurs d'acide chlorhydrique, et, si à ce moment, on refroidit brusquement, on obtient le chlorhydrate d'une base nouvelle, qu'une addition d'ammoniaque à sa solution aqueuse précipite en gouttelettes huileuses, se concrétant rapidement. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$2C^{16}H^8ClAz = C^{32}H^{15}ClAz^2 + HCl.$$

Les sels de cette base cristallisent mal. L'*azotate* est sirupeux.

Soumise à plusieurs cristallisations dans l'alcool, ou chauffée avec de l'eau, la base libre se décompose, avec formation d'acétanilide.

Chauffée seule, elle fond à 117° en un liquide clair, qui se colore à mesure qu'on élève la température. Vers 140-150°, il se manifeste une vive réaction, avec production d'un chlorhydrate soluble d'une nouvelle base, que les alcalis précipitent à l'état amorphe ; le chloroplatinate est également amorphe. Cette base, qui n'a pu être analysée, répond sans doute à la formule $C^{32}H^{14}Az^2$,

$$C^{32}H^{15}ClAz^2 = C^{32}H^{14}Az^2 + HCl.$$

VI. Furfuraniline.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{18}Az^2O^4 = C^{10}H^2[C^{12}H^7Az]^2$.
Atom. . . $C^{17}H^{18}Az^2O^2$.

(Voyez : *Dérivés aldéhydiques de l'aniline.*)

VII. Bases $C^{36}H^{20}Az^2$.

1° BENZÉNYLISOAMYLPHÉNYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{20}Az^2 = C^6H^5.C \langle {Az(C^5H^{11}) \atop Az} \rangle C^6H^4$.

(Voyez : *Amidines de l'o-phénylène-diamine.*)

2° BASE CHLORÉE DE FASSBENDER.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{19}ClAz^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{19}ClAz^2$.

(Voyez : *Acéto-p-toluide.*, p. 594.)

VIII. Base $C^{38}H^{21}ClAz^2$.

Base chlorée, qui dérive de l'action du perchlorure de phosphore sur la cinchonine (Hesse).

Furfurotoluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{22}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{19}H^{22}Az^2O^2$.

(Voyez : *P-toluidine* et *aldéhydes.*)

V

BASES $C^{2n}H^{2n-18}Az^2$.

I. Phénanthrène-diimide.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{10}Az^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{10}Az^2 = C^{14}H^8(AzH^2)^2$ (?).

Produit secondaire qui se forme, en petite quantité, lorsqu'on transforme en imide par l'ammoniaque alcoolique le phénanthrène-quinon.

La solution alcoolique jaunâtre, séparée des cristaux décrits par Schultz et Anschütz, renferme deux corps cristallisables et une matière résineuse.

L'un de ces corps cristallisables répond à la formule

$$C^{28}H^{10}Az^2,$$

et paraît constituer le *phénanthrène-diimide.*

La base libre fond au delà de 285° et retient deux molécules d'alcool de cristallisation.

Le *nitrate* est en cristaux microscopiques (Sommaruga).

II. Bases $C^{30}H^{12}Az^2$.

PHÉNYL-AMIDO-ISOQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{12}Az^2 = C^{30}H^{10}(AzH^2)Az.$
Atom. . . $C^{15}H^{12}Az = C^6H^4 \left< \begin{array}{l} C(AzH^2) : C.C^6H^5 \\ \quad\quad CH - Az. \end{array} \right.$

(Voyez p. 998.)

BASES $C^{30}H^{12}Az^2O^6$.

1° *Furfurine.*

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{12}Az^2O^6$.
Atom. . . $C^{15}H^{12}Az^2O^3$.

(Voyez : Bourgoin, *Aldéhydes*, p. 772.)

2° *Fucusine.*

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{12}Az^2O^6$.
Atom. . . $C^{15}H^{12}Az^2O^3$.

Sous l'influence de l'ammoniaque, le *fucusol*, isomère du furfurol, donne une combinaison azotée, le *fucusamide*, laquelle se transforme en une véritable base, *la fucusine*, sous l'influence des alcalis. C'est un isomère de la furfurine.

Elle est en petits cristaux aplatis, groupés en étoiles, moins solubles dans l'eau et dans l'alcool aqueux que ceux de la furfurine. Les sels ressemblent à ceux de cette dernière et ont une composition semblable.

Le *chloroplatinate* se dépose dans l'alcool en larges prismes quadrilatères, alors que celui de furfurine cristallise en aiguilles minces. Les *deux azotates* isomériques présentent également quelques différences dans la valeur des angles (Stenhouse).

III. Bases $C^{32}H^{14}Az^2$.

1° TÉTROLDIANILE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^2 = Az(C^6H^5) \left\langle \begin{matrix} CH.CH \\ | \quad | \\ CH.CH \end{matrix} \right\rangle Az(C^6H^5)$ (?).

Ce corps a été découvert dans les eaux mères de la préparation du phényl-pyrrol, parmi les produits de la distillation sèche du mucate d'aniline. Il prend également naissance dans la distillation des saccharate d'aniline (Altmann). On le sépare du phényl-pyrrol au moyen de la benzine, qui le dissout avec facilité (Lichtenstein).

C'est un corps encore peu connu [1].

2° FLAVANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^2 = C^{32}H^{11}Az(AzH^3)$.
Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^2 = C^{16}H^{12}Az(AzH^2)$.

Rudolph a vu que lorsqu'on chauffe l'acétanilide, à 250-270°, avec du chlorure de zinc, il se produit une belle matière colorante jaune, à fluorescence verte. L'étude de cette dernière a été faite par Rudolph et O. Ficher, qui l'ont caractérisée comme une base diacide, prenant naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^4H^2O^2(C^{12}H^7Az) = 2H^2O^2 + C^{32}H^{14}Az^2.$$

Pour isoler cette base, on reprend la masse fondue par l'acide chlorhydrique et on précipite la solution par l'acétate de sodium. Il se fait un précipité laiteux, qui se transforme peu à peu en aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

La flavaniline se colore en jaune à l'air ; elle fond à 97° et peut se volatiliser sans altération. Elle n'est pas modifiée par les agents réducteurs.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et cette solution, versée dans l'acide chlorhydrique concentré, abandonne bientôt des aiguilles incolores, constituant un *dichlorhydrate*,

$$C^{32}H^{14}Az^2.2HCl.$$

1. Altmann-Lichtenstein, *Berichte der deuts. Chem. Gesellschaft*, t. XIV, 933.

L'eau dissout ce sel, en le dédoublant toutefois en sel monoacide et acide libre.

Le *sel monoacide*,

$$C^{52}H^{14}Az^2.ClH,$$

se précipite en beaux prismes orangés par l'addition, à la solution, de chlorure et d'acétate de sodium.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{52}H^{14}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un précipité cristallin, jaune, peu soluble dans l'eau.

Les autres sels de flavaniline sont pour la plupart cristallisés.

Éthylflavaniline.

On obtient l'*iodhydrate*,

$$C^{52}H^{13}(C^4H^5)Az^2.HI,$$

en longues aiguilles rouge-rubis, lorqu'on chauffe sous pression, vers 110°, une solution alcoolique de flavaniline avec de l'iodure d'éthyle.

La base libre est résineuse. Elle donne à la teinture des tons plus rouges que la flavaniline.

La *phénylflavaniline* se prépare en chauffant à 170° la flavaniline avec de l'aniline et de l'acide benzoïque.

Elle cristallise facilement et donne des sels jaunes avec les acides.

Flavénol.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}AzO^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{13}AzO$.

Lorsqu'on ajoute de l'azotate de sodium à une solution neutre de monochlorhydrate de flavaniline, on observe la formation d'un précipité cristallin orangé, détonant sur une lame de platine. Une solution acide est décolorée, dégage de l'azote à l'ébullition, en se colorant en rouge. L'ammoniaque précipite alors de la solution une masse volumineuse, incolore, fusible à 238° et sublimable, cristallisant dans l'alcool bouillant en lamelles irisées.

C'est un corps à la fois basique et acide, soluble dans la soude étendue, mais non dans l'ammoniaque. Il engendre, avec l'anhydride acétique, une combinaison qui cristallise en aiguilles, insoluble dans les alcalis, fusible à 128°, volatile sans décomposition.

Le *chlorhydrate de flavénol* cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate* est cristallin, peu soluble dans l'eau.

Le *sulfate* cristallise en aiguilles.

Flavoline.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}Az$. Atom. . . $C^{16}H^{13}Az$.

On l'obtient en chauffant au rouge sombre le flavénol avec 10 fois son poids de poudre de zinc. On obtient ainsi un liquide huileux, jaune clair, distillant au delà de 360° et se concrétant, dans un mélange réfrigérant, en grosses tables quadrangulaires, incolores.

Purifiée par cristallisation dans la ligroïne, la flavoline est en cristaux brillants, fondant à 64-65°.

La flavoline, qui paraît appartenir au groupe de la quinoléine, possède l'odeur de cette dernière. Le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu ne l'attaquent pas, même à l'ébullition. En solution alcaline, elle est rapidement oxydée par le permanganate.

Dissoute dans l'acide azotique fumant, après avoir chauffé au bain-marie, on obtient, par une affusion d'eau et par un refroidissement lent, de petites aiguilles nitrées, donnant par réduction un produit qui paraît identique avec la flavaniline, ce qui semble indiquer que cette dernière est un dérivé monoamidé de la flavoline.

Le *chlorhydrate de flavoline*,

$$C^{32}H^{13}Az.HCl + 2H^2O^2,$$

cristallise, dans un excès d'acide chlorhydrique, en longs prismes incolores, perdant leur eau de cristallisation à 100°,

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{13}Az.HCl.PtCl^2$$

est en aiguilles d'un jaune rougeâtre, fort peu soluble dans les dissolvants.

Le *picrate* est en lamelles jaunes, peu solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chromate* est un précipité jaune, cristallin.

3° INDOLINE.

Formules { Équiv. . . $(C^{16}H^7Az)^2$. Atom. . . $(C^8H^7Az)^2$.

Ce composé, polymère de l'indol, prend naissance dans les conditions sui-

vantes : chauffée à 185° pendant 48 heures, avec de l'eau de baryte et de la poudre de zinc, l'indigotine laisse déposer une poudre insoluble, qu'on chauffe dans un creuset avec un excès de zinc en poudre.

L'indoline se sublime en longues aiguilles jaune clair, fondant à 245°, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Sa solution à chaud, dans l'acide chlorhydrique étendu, donne avec le chlorure platinique un précipité jaune, cristallin.

Le *sulfate* est cristallisé.

Le *picrate*,

$$C^{32}H^{14}Az^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

qui se prépare avec des dissolutions alcooliques, cristallise en belle aiguilles (Schützenberger).

4° BASE $C^{32}H^{14}Az^2$.

(Voyez : *Base chlorée de Wallach*, p. 1346.)

5° BASE DE HOF.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^2$.

La méthylamine, en solution alcoolique, dissout à chaud le phénanthraquinon, en formant un composé cristallin, jaune, qui se dépose par le refroidissement. La benzine bouillante le dissout et l'abandonne en petits prismes brillants, ayant pour formule $C^2H^2(C^{28}H^9AzO^2)$.

Les eaux mères alcalines abandonnent à l'évaporation de grands prismes incolores, fusibles à 185-186°, ayant pour composition $C^{32}H^{14}Az^2$:

$$C^{28}H^8O^4 + 2C^2H^5Az = 2H^2O^2 + C^{32}H^{14}Az^2.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{14}Az^2.HCl,$$

cristallise en prismes incolores, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

L'*azotate*, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en fines aiguilles dans l'acide azotique faible.

Le *sulfate* est en aiguilles groupées en mamelons, peu solubles dans l'alcool.

L'*oxalate* cristallise, dans l'alcool dilué bouillant, en aiguilles transparentes (Hoff.).

6° M-AMIDO-α-PHÉNYL-β-MÉTHYLQUINOLÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^2 = C^{32}H^{12}(AzH^2)Az$.
Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^2 = C^6H^4(AzH^2).C^9H^5Az.CH^3$.

Elle a été préparée par Miller et Kinkelin en chauffant la m-nitro-α-phényl-β-méthylquinoléine avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique concentré, ce qui fournit un chlorhydrate, qui cristallise en prismes jaunes, brillants, solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, retenant deux molécules d'eau de cristallisation.

La base, mise en liberté par l'ammoniaque, cristallise en prismes fusibles à 115°, solubles dans l'alcool et dans la benzine. Elle est isomère avec la flavaniline et renferme le *groupe méthyle* dans la position *para*, alors que cette dernière le renferme dans la position *méta* (M. et K.).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{14}Az^2.2HCl.PtCl^4 + 2H^2O^2$$

cristallise en petits losanges orangés,

Chauffée avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique concentré, la base fixe l'hydrogène et se transforme à son tour en hydrobase, la *m-amido-α-phényl-β-méthylhydroquinoléine*,

$$C^{32}H^{16}Az^2,$$

dont le *dérivé acétylé*

$$C^4H^2O^2(C^{32}H^{16}Az^2)$$

se présente sous forme de cristaux épais, incolores, fusibles à 178°, insolubles dans les acides (M. et K).

IV. Bases $C^{36}H^{18}Az^2$.

1° TÉTROLDITOLYLE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{18}Az^2 = Az(C^7H^7) \langle \begin{matrix} CH.CH \\ | \quad | \\ CH.CH \end{matrix} \rangle Az(C^7H^7)$.

Se forme dans la distillation du mucate ou du saccharate de p-toluidine (Köttnitz-Altmann). On lave à l'acide chlorhydrique le produit de la distillation et on le fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzine (Lichtenstein).

C'est un corps aromatique, fusible à 86°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone et la benzine.

Il est oxydé par l'acide nitrique, avec formation d'acide oxalique. Avec l'acide chromique, il donne un corps cristallisé, sublimable, ayant pour formule

$$C^{36}H^{18}AzO^{2}.(L).$$

L'*hydrate* (?)

$$C^{36}H^{18}Az^{2}+2H^{2}O^{2},$$

cristallise en fines aiguilles, insolubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne et la benzine.

Le *bromo dérivé*.

$$C^{36}H^{10}Br^{8}Az^{2},$$

se prépare en traitant par le brome une solution benzinique de la base.

Il cristallise en prismes très stables, se décomposant par fusion, insolubles dans l'alcool étendu. L'ammoniaque est sans action sur lui, même à 180°. Par une ébullition prolongée avec une dissolution de bisulfite ammoniacal, il se transforme en un corps soluble dans l'alcool, auquel Lichtenstein donne pour formule

$$C^{36}H^{8}Br^{6}Az^{2}.(S^{2}O^{2})^{2}.$$

Chauffé avec de l'iodure d'éthyle ou du bromure d'éthylène, en présence de la soude, il donne naissance aux dérivés suivants :

$$C^{36}H^{8}Br^{8}(C^{4}H^{5})^{2}Az^{2} \quad ; \quad C^{4}H^{2}(C^{36}H^{10}Az^{2}Br^{8}).$$

La base $C^{30}H^{24}Az^{2}$, prend naissance, à l'état de bromhydrate,

$$C^{30}H^{24}Az^{2}.2HBr,$$

en même temps que le bromodérivé, dans la bromuration du tétrolditolyle (L.).

Poudre cristalline, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

2° DIALLYLIDÈNE-DIPHÉNAMINE.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{36}H^{18}Az^{2}=(C^{6}H^{2})^{2}.(C^{12}H^{7}Az)^{2}.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{18}H^{18}Az^{2}=Az^{2}(C^{6}H^{5})^{2}(C^{3}H^{4})^{2}.\end{cases}$$

L'aldéhyde allylique réagit à froid sur l'aniline, avec formation d'eau et d'un liquide dense qui, lavé à l'eau et à l'acide acétique dilué, se change en une matière résineuse, peu soluble. C'est le *diallylidène-diphénamide* de H. Schiff :

$$2C^{6}H^{4}O^{2}+2C^{12}H^{7}Az=2H^{2}O^{2}+C^{36}H^{18}Az^{2}.$$

La base précipite le sublimé corrosif.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{18}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est peu soluble dans l'alcool.

Chauffé avec un peu d'aniline, à 150°, la diallylidène-diphénamine donne naissance à une masse résineuse rouge.

V. Cinchène.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{20}Az^2$. / Atom. . . $C^{19}H^{20}Az^2$.

Lorsqu'on fait réagir un mélange de pentachlorure et d'oxychlorure de phosphore sur le chlorhydrate de cinchonine neutre, on obtient un *chlorure de cinchonine*,

$$C^{38}H^{21}Az^2Cl,$$

qui fond à 72° et qui cristallise en prismes orthorhombiques. Chauffé pendant longtemps avec une solution alcoolique de potasse, ce dérivé se transforme en une base artificielle, que Königs a décrite sous le nom de *cinchène:*

$$C^{38}H^{21}Az^2Cl + KHO^2 = KCl + H^2O^2 + C^{38}H^{20}Az^2.$$

Le cinchène fond à 123-125° ; chauffé avec précaution, il se volatilise sans décomposition. La ligroïne le dissout à chaud et le laisse déposer, par le refroidissement, en belles paillettes incolores, appartenant au type orthorhombique.

Chauffé à 220° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne de l'ammoniaque et du chlorure de méthyle ; en même temps, il fixe une molécule d'eau et se transforme en *apocinchène*,

$$C^{36}H^{15}AzO^2,$$

base oxygénée faible, qui se dissout dans les acides et dans les alcalis avec une coloration jaune, et que la potasse fondante transforme en *oxyapocinchène*,

$$C^{36}H^{15}Az^2O^4,$$

nouvelle base fusible à 267°, sublimable sans décomposition (K.).

VI. Base $C^{42}H^{24}Az^2O^2$.

Base obtenue par Fischer en faisant réagir le furfurol sur la diméthylaniline :

$$C^{10}H^4O^4 + 2C^{16}H^{11}Az = H^2O^2 + C^{10}H^2.(C^{16}H^{11}Az^2)^2.$$

Elle cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 83°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. (V. *dérivés aldéhydiques* de l'aniline).

VI

BASES $C^{2n}H^{2n-20}Az^2$.

I. Bases $C^{32}H^{12}Az^2$.

1° O-DIAMIDODIPHÉNYLACÉTYLÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{12}Az^2 = C^6H^4(AzH^2).C{\equiv}C.C{\equiv}C.C^6H^4(AzH^2)$.

Le dérivé dinitré du diphénylacétylène n'est réduit que très difficilement, avec fixation d'hydrogène sur les carbures acétyléniques ; on n'obtient pas davantage le dérivé diamidé correspondant en oxydant l'amidophénylmétylène, mais on arrive au but en prenant pour point de départ le dérivé acétylé.

On réduit le dérivé nitré par la poudre de zinc et l'amoniaque, on distille avec la vapeur d'eau, on épuise le produit distillé par l'éther, puis la solution éthérée par l'acide chlorhydrique. La base, mise en liberté par l'éther, est une huile jaunâtre, qui s'oxyde et s'épaissit à l'air, en se colorant en brun. Elle donne une combinaison argentique peu stable et une combinaison cuivreuse moins altérable.

On oxyde la combinaison cuivreuse du dérivé acétylé par le ferricyanure de potassium, on épuise le précipité oxydé par le chloroforme, on évapore et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. On saponifie le produit de condensation acétylé par un mélange à volumes égaux d'eau, d'alcool et d'acide sulfurique, on étend d'eau et on précipite par l'ammoniaque.

Le précipité amorphe, ainsi obtenu, cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 128°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{12}Az^2.2HCl,$$

se dépose, par évaporation dans le vide, en cristaux confus, incolores.

Le *dérivé acétylé* fond à 231°, Il cristallise en aiguilles brillantes, incolores, devenant roses au contact de l'air.

La base ne fournit dans aucun cas ni indigo, ni composé analogue (Baeyer et Landsberg)

2° BASE DE MASON.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{12}Az^2 = C^{28}H^4(C^4H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{16}H^{12}Az^2 = \begin{matrix} C^6H^4.C:Az.CH^2 \\ | \\ C^6H^4.C:Az.CH^2. \end{matrix}$

On chauffe un mélange équimoléculaire de phénanthroquinon et d'éthylène-diamine, dissous dans l'acide acétique cristallisable, et on précipite par l'eau. Il se fait un dépôt abondant, qu'on décolore par le noir animal et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient ainsi de fines aiguilles légèrement jaunâtres, fusibles à 180°,5, distillant sans altération à une haute température :

$$C^{28}H^8O^4 + C^4H^8Az^2 = 2H^2O^2 + C^{28}H^4(C^4H^8Az^2).$$

Phénylfurfuraldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{12}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{16}H^{12}Az^2O^2$.

(Voyez : *Aldéhydines de l'o-phénylène-diamine.*)

II. Bases $C^{34}H^{14}Az^2$.

1° BENZÉNYLNAPHTYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{17}H^{14}Az^2$.

(Voyez : *Naphtylamidine.*)

2° *Tolufurfuraldéhydine.*

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{14}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{17}H^{14}Az^2O^2$.

(Voyez : *Aldéhydines de l'o-toluylène-diamine.*)

III. Bases $C^{36}H^{16}Az^2$.

1° PHÉNYLBENZIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{16}Az^2 = C^{12}H^4(C^{24}H^{12}Az^2)$.
Atom. . . $C^{18}H^{16}Az^2$.

(Voyez : *Benzidine.*)

2° DIPHÉNYLPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{16}Az^2 = (C^{12}H^4)^2.C^{12}H^8Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{16}Az^2 = C^6H^4(AzH.C^6H^5)^2$.

Lorsqu'on chauffe, au bain-marie, 10 grammes de diphénylamine dans un litre d'une solution de soude à 10 %, puis qu'on ajoute peu à peu du permanganate de potassium à 25 %, tant qu'il y a décoloration, soit 37 à 39 grammes de sel, il se dégage pendant tout le temps de l'opération un composé très volatil à odeur de sénévol. Le liquide filtré ne contient que les acides carbonique et oxalique.

Bien lavé à l'eau et desséché, le précipité manganique abandonne à l'éther une matière résineuse, brune, incristallisable ; il cède ensuite à l'alcool un corps qui cristallise en longues aiguilles, fusibles à 176-180° ayant pour composition $C^{36}H^{14}Az^2$.

Ce dérivé cristallin donne avec les acides minéraux des colorations qui varient du rouge fuchsine au violet. Traité par l'acide nitrique ou le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, il engendre du quinon.

Traitée par la poudre de zinc, en solution alcoolique, il fixe deux équivalents d'hydrogène et se convertit en lamelles incolores, fondant à 127-129°, peu solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole, solubles dans le toluène, la benzine chaude, l'acide acétique, le chloroforme. Avec les oxydants, il donne naissance à des colorations variant du rouge fuchsine au bleu violacé.

Attaqué en soluté acétique par le nitrite de sodium, le composé $C^{36}H^{16}Az^2$ engendre un *dérivé nitrosé*,

$$C^{36}H^{14}(AzO^2)^2Az^2,$$

qui cristallise en lamelles jaune pâle et qui reproduit le générateur $C^{36}H^{16}Az^2$, par la poudre de zinc et l'acide acétique.

Bandrowski admet que le corps $C^{36}H^{16}Az^2$ est une *diphénylphénylène-diamine*, en atomes,

$$C^6H^4(AzH.C^6H^5)^2.$$

Le dérivé $C^{36}H^{14}Az^2$ est alors un *diphényl-azophénylène*, en atomes :

$$C^6H^4 \begin{cases} Az.C^6H^5 \\ \mid \\ Az.C^6H^5. \end{cases}$$

3° DIPHÉNYL-M-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . $C^{36}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{16}Az^2 = C^6H^5.AzH.C^6H^4.AzH.C^6H^5$.

On chauffe pendant 35 à 40 heures, vers 210°, 1 molécule de résorcine, 4 molécules d'aniline, 3 à 4 molécules de chlorure de baryum et 1/2 molécule de chlorure de zinc. On traite la masse par l'acide chlorhydrique bouillant et la soude caustique, qui enlèvent les impuretés, et on termine la purification en faisant cristalliser le résidu dans l'alcool, en présence du noir animal.

Elle cristallise en aiguilles incolores, aplaties, fusibles à 95°, insolubles dans l'eau et dans les acides étendus, solubles dans l'acide sulfurique concentré, l'éther, la benzine et l'alcool chaud ; elle est peu soluble à froid dans l'alcool et dans la ligroïne. La dissolution sulfurique, additionnée d'un oxydant, comme l'acide azotique, le bichromate de potassium, etc., se colore en bleu violet.

Le *chlorhydrate* se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution benzinique de la base. Il se décompose à l'air humide.

Le *dérivé acétylé* est en cristaux grenus, fusibles à 163°.

Le *dérivé benzoylé* ne fond qu'à 184°.

La *dinitrosodiphényl-m-phénylène-diamine*,

$$C^{36}H^{14}(AzO^2)^2Az^2,$$

prend naissance lorsqu'on traite une solution alcoolique de la base par l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium. On purifie les cristaux, qui se déposent par cristallisation, dans l'alcool éthéré.

Elle est en aiguilles jaunes, fusibles à 102° ; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une magnifique coloration bleu violet (Calm).

4° DIPHÉNYL-P-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{16}Az^2$.

Elle prend naissance lorsqu'on fait réagir l'aniline sur l'hydroquinon. La présence du chlorure de zinc facilite la réaction.

On chauffe pendant 18 heures, à 200°-210°, 1 molécule d'hydroquinon, 4 molécules d'aniline, 3 à 4 molécules de chlorure de zinc ou de calcium et 1/2 molécule de chlorure de zinc. On traite la masse successivement par l'acide chlorhydrique et la soude bouillante, afin de chlorer la p-oxy-diphénylamine formée ; on reprend par la benzine et on purifie par précipitation fractionnée avec la ligroïne.

Elle cristallise en belles lamelles blanches, fusibles à 152°, puis elle distille sans décomposition à une température élevée.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge fuschine, en présence de l'acide azotique du nitrite de sodium, ou de l'eau de chlore ; en bleu violet par le peroxyde de manganèse ; l'acide nitrique fumant la colore en rouge sang intense.

Le *dérivé diacétglé*,

$$(C^4H^2O^2)^2(C^{36}H^{16}Az^2)$$

se prépare en chauffant la base avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

Il est en lamelles fusibles à 49°,7.

Le *dérivé benzoylé* cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 218°,5.

La *dinitrosodiphényl-p-phénylène-diamine*,

$$C^{32}H^{14}(AzO^2)Az^2,$$

en atomes,

$$C^{16}H^{14}(AzO^2)Az^2 = C^6H^5.Az(AzO).C^6H^4.Az(AzO).C^6H^5,$$

se prépare en ajoutant du nitrite de sodium dans une solution acétique concentrée de la base. Il finit par se déposer des lamelles jaune d'or, qu'on lave à l'acide acétique et à l'alcool et qu'on dessèche à une température peu élevée.

L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration rouge fuschine (Calm).

Violet de naphtol.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{16}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{16}Az^2O$.

IV. Bases $C^{38}H^{18}Az^2$.

DIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{18}Az^2 = C^6H^5.CH(C^6H^4.AzH^2)^2$.

Elle a été obtenue par Böttinger en chauffant en tubes scellés, avec un peu de poudre de zinc, 4 parties de chlorure de benzylidène et 4 p. 65 d'aniline. On épuise par l'alcool le produit de la réaction, on évapore et on reprend par l'eau : l'ammoniaque précipite, de la solution aqueuse, la base sous forme d'une masse blanche, pulvérulente.

O. Fischer ajoute peu à peu trois molécules d'aldéhyde benzoïque à un mélange, chauffé au bain-marie, de deux molécules de chlorhydrate d'aniline, avec son poids de chlorure de zinc. Après quelques heures, on ajoute un peu d'eau, on chauffe pendant 15 à 20 heures, à 110-110°, et on distille le produit avec de l'acide sulfurique étendu, de manière à éliminer toute l'essence d'amandes amères. On précipite alors la base par la soude et on la fait cristalliser dans la benzine. Les cristaux, qui renferment

$$C^{38}H^{18}Az^2.C^{12}H^6,$$

fondent à 106° et perdent toute leur benzine à 110°.

Le diamidotriphénylméthane cristallise dans l'éther en agrégats sphéroïdes, incolores, fusibles à 139° (F.).

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la ligroïne. Les sels ont une fluorescence très marquée.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{38}H^{18}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est soluble dans l'eau et dans l'alcool, précipitable par l'éther, en flocons couleur de chair.

Le *sulfate*, en solution aqueuse, donne avec le perchlorure de fer et le bichromate de potassium des précipités violets.

Avec le sublimé, à 100°, on obtient un corps dont la solution alcoolique teint la soie en bleu.

En solution acide, le diamidotriphénylméthane se colore en rouge à l'air ; même phénomène sous l'influence des oxydants. Chauffé à 140°, son chlorhydrate engendre une matière colorante violette, analogue sans doute à la rosaniline.

Enfin, la base se comporte comme une amine primaire vis-à-vis de l'acide azoteux : le produit diazoïque formé est décomposé par l'eau, avec production d'un phénol, sans doute le dioxytriphénylméthane.

Oxydée directement, elle fournit une matière colorante bleue (Fischer).

V. Bases $C^{40}H^{20}Az^2$.

DI-O-CRÉSYL-P-PHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{10}Az^2 = C^6H^4(AzH.C^7H^7)^2$.

Elle prend naissance dans la réaction de l'o-toluidine sur l'hydroquinon, en présence du chlorure de calcium. On opère la séparation par distillation.

Elle cristallise en lamelles incolores, brillantes, fondant à 105°, bouillant à 420° dans un courant d'hydrogène. Elle est peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, très soluble dans la benzine.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{20}Az^2.2HCl,$$

est en fines aiguilles, insolubles dans l'éther, se décomposant à l'air, en perdant de l'acide chlorhydrique.

Le *dérivé diformique*,

$$2C^2O^2(C^{40}H^{20}Az^2),$$

cristallise en petites aiguilles incolores, fondant à 165°.

Le *dérivé diacétylé*,

$$2C^4H^2O^2(C^{40}H^{20}Az^2),$$

est sous forme d'aiguilles, qui se ramollissent à 186° et fondent à 189°.

Le *dérivé dibenzoylé*,

$$2C^{14}H^4O^2(C^{40}H^{20}Az^2),$$

fond à 235°.

Le *dérivé dinitrosé*,

$$C^{40}H^{18}(AzO^2)^2Az^2,$$

cristallise en aiguilles, fusibles à 140°, groupées en étoiles.

Le *dérivé diméthylique*,

$$(C^2H^2)^2.C^{40}H^{20}Az^2,$$

en atomes,

$$C^6H^4(Az.CH^3.C^7H^7)^2,$$

est une huile jaunâtre, bouillant à 385-390°, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique.

Chauffée à 210° avec de l'aniline et un mélange de chlorures de zinc et de calcium, la di-o-crésyl-p-phénylène-diamine se convertit en diphényl-p-phénylène-diamine, fusible à 151° (Philip).

BASE $C^{40}H^{20}Az^2O^4$.

(Voyez : *Rosaniline.*)

VI. Bases $C^{42}H^{22}Az^2$.

1° DIAMIDOPHÉNYLDITOLYLMÉTHANE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{22}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{22}Az^2$.

2° BENZYLIDÈNE-DIBENZYLIMIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{22}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{22}Az^2 = C^6H^5CH \begin{cases} AzH.CH^2(C^6H^5) \\ AzH.CH^2(C^6H^5). \end{cases}$

En réduisant une solution alcoolique d'hydrobenzamide par l'amalgame de sodium à 3 %, ou par le sodium à une basse température et en solution étendue, on obtient une base secondaire bien cristallisée, le benzylidène-dibenzylimide.

En réduisant cette base, dissoute dans l'alcool absolu, par le sodium, on observe la formation de la benzylamine et du toluène. Ce résultat est atteint lorsqu'on réduit directement à chaud l'hydrobenzamide par le sodium en excès. Le produit, étendu d'eau et légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique, est évaporé à sec; on ajoute de la soude et on épuise par l'éther, véhicule qui enlève la benzylamine, qu'on purifie ensuite par distillation fractionnée.

VII. Brun de malachite.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{26}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{23}H^{26}Az^2O = [Az(CH^3)^2.C^6H^4]^2.C(C^6H^5).OH$.

Syn. : *Tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol.*

VIII. Tétraméthyldiamidophénylditolylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{50}H^{30}Az^2$.
Atom. . . $C^{25}H^{30}Az^2 = C^6H^5.CH.[C^6H^3(CH^3).Az(CH^3)^2]^2$.

$$[CH : Az(CH^3)^2 : CH^3 = 1 : 2 : 4].$$

La diméthyl-p-toluidine réagit facilement, dès la température de 100°, sur l'aldéhyde benzoïque, en présence du chlorure de zinc.

Pour isoler la base, on ajoute un peu d'eau à la masse, afin d'enlever le chlorure de zinc ; on distille la diméthyltoluidine en excès et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool ; ou bien, on le dissout dans l'acide sulfurique étendu, on décolore par le noir et on précipite par l'ammoniaque.

La base cristallise dans l'alcool en prismes épais, fusibles à 109°. Elle est soluble dans la benzine et l'alcool bouillant, peu soluble dans la ligroïne, insoluble dans l'eau ; elle se dissout dans les acides minéraux, mais elle est précipitée de ces dissolutions par l'acétate de sodium (O. Fischer).

IX. Tétréthyldiamidotriphénylcarbinol.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{34}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{27}H^{34}Az^2O$.

Produit d'oxydation du tétréhyldiamidotriphénylméthane. (O. Fischer.)

VII

BASES $C^{2n}H^{2n-22}Az^2$.

I. Benzénylnaphtylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{17}H^{12}Az^2$.

(Voyez : *Dérivés de la naphtylène-diamine.*)

II. Diquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{14}Az^2$.

(Voyez : *Bases quinoléiques.*)

III. Diphénylbenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{16}Az^2$.

(Voyez : *Bases* $C^{2n}H^{2n-6}Az^2$.)

IV. Ethényltriphénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{18}Az^2 = CH^3.C(Az.C^6H^5).Az(C^6H^5)^2$.

Corps préparé par Hofmann, en 1865, au moyen de l'acétanilide, de la diphénylamine et du trichlorure de phosphore.

V. Ditolylbenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{20}Az^2$.

(Voyez : *Bases* $C^{2n}H^{2n-6}Az^2$.)

VIII

BASES $C^{2n}H^{2n-24}Az^2$.

I. Bases $C^{36}H^{12}Az^2$.

1° DIQUINOLYLINES.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{12}Az^2$.

(Voyez : *Bases quinoléiques.*)

2° TRIPHÉNYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^{18}H^{12}Az^2$.

(Voyez : *Dérivés non classés des phénylène-diamines.*)

II. Bases $C^{38}H^{14}Az^2$.

1° BASE DE LUBDENS.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{14}Az^2 = C^{12}H^8 \left< \begin{matrix} AzH \\ Az \end{matrix} \right> C.C^6H^5$.

Lorsqu'on chauffe le p-amidodiphényle, fusible à 49°, avec du chlorure de benzoyle, on obtient un dérivé benzoylé,

$$C^{14}H^4O^2(C^{24}H^{11}Az),$$

peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique même à chaud, fondant à 126°. Dissous dans 40 parties d'acide acétique et traité par 70 parties d'acide nitrique fumant, il se transforme en *nitramidodiphényl-benzoyle*,

$$C^{14}H^4O^2[C^{24}H^{10}(AzO^4)Az],$$

corps qui cristallise en belles aiguilles jaunes, fusibles à 142-143°, peu solu-

bles dans l'alcool chaud, davantage dans l'acide acétique. Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne une amidine cristallisable, non oxygénée,

$$C^{14}H^{4}O^{2}[C^{24}H^{10}(AzH^{2})Az] - H^{2}O^{2} = C^{14}H^{2}[C^{24}H^{10}(AzH^{2})Az] = C^{38}H^{14}Az^{2}.$$

Cette base se présente sous forme de lamelles minces, groupées concentriquement, fondant à 197-198°.

Ses sels sont peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool (Luddens).

2° BENZÉNYLDIPHÉNYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{14}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{19}H^{14}Az^{2}$.

(Voyez : *Amidines du diamidodiphényle.*)

III. Bases $C^{40}H^{16}Az^{2}$.

1° NAPHTIDINE ET DINAPHTIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{16}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{20}H^{16}Az^{2} = (C^{10}H^{6}.AzH^{2})^{2}$.

(Voyez : *α-naphtylamine.*)

2° PHÉNYLBENZALDÉHYDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{16}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{20}H^{16}Az^{2}$.

(Voyez : *Aldéhydines de l'o-phénylène-diamine.*)

IV. Bases $C^{42}H^{18}Az^{2}$.

1° AMARINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^{2}$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^{2}$.

Base cristalline, isomérique avec l'hydrobenzamide, qu'on obtient en soumettant cette dernière à l'action de la potasse alcoolique (Laurent).

(Voyez : *Aldéhydes*, t. VII, p. 172.)

2° BENZÉNYL-P-TOLUYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^2$.

(Voyez : *Amidines de l'o-toluylène-diamine.*)

3° TOLUBENZALDÉHYDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^2$.

(Voyez : *Aldéhydines de l'o-toluylène-diamine*).

V. Éthényldinaphtyldiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{22}H^{20}Az^2 = C^2H^4.(AzH.C^{10}H^7)^2$.

(Voyez : *Dinaphtyldiamine.*)

PHÉNYLANISALDÉHYDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{20}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{22}H^{20}Az^2O^2$.

(Voyez : *Aldéhydines de l'o-phénylène-diamine.*)

VI. Toluanisaldéhydine.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{22}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{23}H^{22}Az^2O^2$.

(Voyez : *Aldéhydines.*)

VII. Base d'Hofmann.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{24}Az^2$.
Atom. . . $C^{24}H^{24}Az^2 = C^7H^7Az.C^5H^5.C^5H^5.AzC^7H^7$.

Elle a été obtenue par Hofmann en réduisant par l'amalgame de sodium une solution aqueuse de chlorure de benzylpyridylammonium,

$$2C^{24}H^{12}AzCl + 2Na = 2NaCl + C^{48}H^{24}Az^2.$$

Elle prend encore naissance par l'action du même réactif sur l'hydrate libre de benzylpyridinium,

$$2C^{24}H^{12}Az^2O.HO + H^2 = 2H^2O^2 + C^{48}H^{24}Az^2.$$

Elle cristallise en aiguilles assez solubles dans l'éther, fort peu dans l'alcool froid. Elle est très facilement oxydable ; l'acide chlorhydrique concentré, à 180°, la transforme en benzylamine.

Anisine.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{24}Az^2O^6$. Atom. . . $C^{24}H^{24}Az^2O^6$.

Obtenue par Bertagnini en chauffant l'anishydramide, pendant 2 heures, à 165-170°. En dissolvant le produit brut dans l'alcool bouillant et en ajoutant de l'acide chlorhydrique, il se dépose, par le refroidissement, une masse confusément cristalline, qu'on décompose par la potasse ou l'ammoniaque.

Elle cristallise en prismes incolores, à peine solubles dans l'eau bouillante, peu dans l'éther, davantage dans l'alcool. Sa solution, qui est fortement alcaline, est très amère.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{48}H^{24}Az^2O^6.HCl + 5Aq,$$

est en aiguilles incolores, brillantes, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, perdant leur eau de cristallisation à 100°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{48}H^{24}Az^2O^6.HCl.PtCl^2,$$

est en paillettes brillantes, de couleur orangée, peu solubles dans l'alcool.

VIII. Éthylsalidine.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{30}Az^2O^6$. Atom. . . $C^{27}H^{30}Az^2O^3$.

(Voyez : *Éther triéthylhydrosalicylamide.*)

IX. Base $C^{60}H^{36}Az^2$.

L'hydrocuminamide est un liquide épais, que la chaleur transforme, à la manière de l'hydrobenzamide, en une base cristallisable.

La transformation se produit lorsqu'on chauffe à 120-130° l'aldéhyde cumi-

nique avec l'ammoniaque aqueuse. On lave le produit à l'eau et à l'éther, puis on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans la benzine : la base se dépose en petits mamelons formés d'aiguilles microscopiques.

Elle est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans les hydrocarbures et dans l'alcool, additionné d'un peu d'acide sulfurique ; 1 partie se dissout dans 38 parties d'alcool bouillant. Elle fond à 205°.

Le *sulfate*, peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles fusibles à 192°.

Le *chlorhydrate* et le *nitrate* se déposent en aiguilles microscopiques.

L'*oxalate* est sous forme de petits mamelons (Borodin).

IX

BASES $C^{2n}H^{2n-26}Az^2$.

1° LOPHINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{21}H^{16}Az^2$.

(Voyez : *Aldéhydes proprement dits*, t. VII, p. 175.)

2° ÉTHÉNYLDINAPHTYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{18}Az^2$.
Atom. . . $C^{22}H^{18}Az^2 = CH^3.C(Az.C^{10}H^7)AzH.C^{10}H^7$.

Dérivé obtenu par Hofmann, dès l'année 1865, en chauffant un mélange formé de 1 molécule de trichlorure de phosphore, 3 molécules de chlorure d'acétyle et 6 molécules de naphtylamine.

Le produit de la réaction est toujours résineux.

X

BASES $C^{2n}H^{2n-28}Az^2$.

Furfurobenzidine.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{16}Az^2O^4 = (C^{10}H^2)^2(C^{24}H^{12}Az^2)$.
Atom. . . $C^{22}H^{16}Az^2O^2 = C^{12}H^8(Az.C^5H^4O)^2$.

La benzidine donne avec les aldéhydes éthylique, valérique, œnanthylique, benzoïque, salicylique, et avec le furfurol, des combinaisons cristallines, résultant de l'union de une molécule de la première avec deux molécules de la seconde :

$$C^{24}H^{12}Az^2 + 2C^{10}H^4O^4 = 2H^2O^2 + C^{44}H^{16}Az^2O^4.$$

La furfurobenzidine cristallise dans l'alcool. En solution alcoolique, elle donne avec les acides minéraux une belle coloration rouge.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{44}H^{16}Az^2O^4.2HCl\ (?),$$

cristallise en petites aiguilles brillantes, à éclat métallique.

Le *chloroplatinate*, qui a sans doute pour formule,

$$C^{44}H^{16}Az^2O^4.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est une poudre cristalline.

Sels peu stables, que l'eau décompose à l'ébullition.

XI

BASES $C^{2n}H^{2n-30}Az^2$.

I. Base $C^{52}H^{22}Az^2$.

On chauffe à 180-200° la benzylidène-aniline, $C^{26}H^{11}Az$ (Schiff).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{52}H^{22}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau.

II. Hydrocinnamide.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{24}Az^2$.
Atom. . . $C^{27}H^{24}Az^2$.

Corps obtenu par Laurent avec l'ammoniaque et l'hydrure de cinnamyle.

Il cristallise en prismes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

III. Bases $C^{56}H^{26}Az^2$.

1° BASE DE LICHTENSTEIN.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{26}Az^2$.
Atom. . . $C^{28}H^{26}Az^2 = Az(C^6H^5)^2.CH.CH.Az(C^6H^5)^2$
$CH^2.CH^2$.

On l'obtient en soumettant à la distillation sèche du mucate de potassium avec la diphénylamine.

C'est une poudre cristalline, fusible à 50°, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, insoluble dans l'eau.

Oxydée par le dichromate de potassium, elle fournit un corps cristallisé.

Traitée par le brome, en solution benzinique, elle donne un dérivé cristallin, ayant pour formule,

$$C^{56}H^{22}Br^4Az^2.$$

2° BASE $C^{56}H^{28}Az^2$.

Produit de polymérisation de la benzylidène-p-toluidine, dernier corps qu'on obtient directement en chauffant à 100° l'essence d'amandes amères avec la p-toluidine. La transformation s'opère à 160°.

La base libre cristallise en aiguilles, qui fondent à 120-125° (Mazzara).

Le *chloroplatinate* a pour formule,

$$C^{56}H^{26}Az^2.HCl.PtCl^2.$$

XII

BASES $C^{2n}H^{2n-32}Az^2$.

I. Dinaphtyl-m-phénylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{52}H^{20}Az^2$.
Atom. . . $C^{26}H^{20}Az^2 = C^6H^4(AzH.C^{10}H^7)^2$.

(Voyez : *M-phénylène-diamine.*)

II. Base $C^{56}H^{25}ClAz^{2}$.

(Voyez : *Chlorhydrobenzamide.*)

III. Benzoïnam.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{24}Az^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{28}H^{24}Az^{2}O$.

Dérivé obtenu par Laurent en faisant réagir l'ammoniaque alcoolique sur la benzoïne.

Erdmann chauffe en vase clos, pendant 4 ou 5 heures, la benzoïne cristallisée avec une solution alcoolique d'ammoniaque. Le liquide, devenu jaune, se remplit de cristaux, qu'on lave sur un filtre avec de l'alcool ammoniacal, jusqu'à décoloration; on enlève une portion soluble par l'alcool bouillant, probablement la lophine. Le résidu constitue le benzoïnam de Laurent.

L'acide sulfurique le dissout sans altération, car une addition d'eau le précipite en flocons incolores. Dissous dans l'alcool et l'acide chlorhydrique, il donne, avec le chlorure platinique, un chloroplatinate d'un blanc jaunâtre. L'acide azotique le décompose.

Chauffé à 120°, il fournit de l'essence d'amandes amères, et de l'amarine, dernier corps qui se dédouble bientôt en lophine et en une huile aromatique,

$$C^{56}H^{24}Az^{2}O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{42}H^{18}Az^{2}.$$

En raison de ce dédoublement, Erdmann a proposé pour le benzoïnam le nom de *benzaldéhydamarine* et il exprime sa formation par l'équation suivante :

$$2C^{28}H^{12}O^{4} + 2AzH^{3} = 3H^{2}O^{2} + C^{56}H^{24}Az^{2}O^{2}.$$

XIII

BASES $C^{2n}H^{2n-12}Az^{2}$.

Trinaphtylendiamine.

Formules { Équiv. . . $C^{60}H^{18}Az^{2} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{30}H^{18}Az^{2} = (C^{10}H^{6})^{3}Az^{2} + H^{2}O$.

On sait que la nitrobenzine et l'aniline réagissent l'une sur l'autre en don-

nant du *bleu d'azodiphényle*, $C^{36}H^{15}Az^2$, lequel, en perdant AzH^3, se transforme en triphénylène-diamine.

La naphtylamine et la nitronaphtaline devraient fournir le *rouge de Magdala*,

$$C^{60}H^{21}Az^3,$$

mais la réaction va immédiatement plus loin et on n'obtient que la trinaphtylendiamine :

$$C^{60}H^{21}Az^3 = AzH^3 + C^{60}H^{18}Az^2.$$

On chauffe en vase clos, à 190-220°, un mélange de naphtylamine, de chlorhydrate de naphtylamine et de nitronaphtaline, en proportions équivalentes; on reprend par l'eau la masse résineuse, d'un noir violacé, pour dissoudre le sel ammoniac qui a pris naissance; on ajoute de la potasse et on distille dans un courant de vapeur d'eau, pour enlever la naphtylamine et la nitronaphtaline inaltérées. On dissout ensuite la base dans l'alcool et on la précipite par l'eau.

On peut effectuer la réaction en vase ouvert, en chauffant au bain de sable, à 150°.

C'est une poudre amorphe, d'un bleu noir, insoluble dans l'eau et dans l'éther, se dissolvant à chaud dans le chloroforme et la benzine, avec une couleur rouge.

Elle retient 1 molécule d'eau, qu'elle ne perd lentement qu'à 125°; elle commence à se décomposer vers 180°.

Le *chlorhydrate*, obtenu en faisant passer du gaz chlorhydrique dans une solution chloroformique, est sous forme d'une poudre violette, amorphe.

La base et ses sels donnent en teinture des tons d'un rouge violet, mais sans éclat (Salzmann et Wichelhaus).

CHAPITRE XXII

BASES TRIAZOTÉES

Dans une série de magnifiques mémoires, Hofmann a formulé les règles qui président à la formation de bases polyatomiques. Il a démontré que cette formation peut s'effectuer suivant deux méthodes différentes :

En premier lieu, plusieurs molécules d'ammoniaque peuvent s'unir entre elles par l'intermédiaire d'un radical polyatomique, leur nombre étant déterminé par l'atomicité du radical :

$$R^n Br^n + n AzH^3 = (R^n H^{3n} Az^n) Br^n.$$

En second lieu, on peut accumuler les molécules d'ammoniaque, en augmentant le nombre des radicaux polyatomiques d'une atomicité donnée, servant de lien entre les différentes molécules.

Théoriquement, un nombre quelconque de molécules d'ammoniaque peuvent se condenser sous l'influence des radicaux diatomiques, par exemple, pourvu que leur nombre aille en croissant, de manière à donner naissance :

à des diamines :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az \\ \\ Az \end{matrix} = \left.\begin{matrix} R'' \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^2,$$ dérivant de 2 molécules d'ammoniaque ;

à des triamines :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \\ H \\ R'' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az \\ \\ Az \\ \\ Az \end{matrix} = \left.\begin{matrix} R''^2 \\ H^5 \end{matrix}\right\} Az^3,$$ dérivant de 3 molécules d'ammoniaque ;

à des tétramines :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\R''\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}R''\\H\\R''\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}R''\\H\\R''\end{matrix}\right\}Az \quad \left.\begin{matrix}R''\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}R''^3\\H^6\end{matrix}\right\}Az^4,$$ dérivant de 4 molécules d'ammoniaque.

D'une manière générale, cette seconde méthode peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$nR'Br^2 + 2nAzH^3 = (R'^nH^{2n+4}Az^{n+1})^{n-1}Br^{n+1} + n - [(AzH^4Az)Br].$$

Le cas le plus simple, dans cette équation, est la formation du premier terme de la série des bases diammoniques.

Pour $n = 1$, on a :

$$R'Br^2 + 2AzH^3 = (R'H^6Az^2)'Br^2.$$

Pour $R'' = (C^4H^4)''$, on a le dibromure d'éthylène-diammonium (bromhydrate de formylamine de Cloëz),

$$[(C^4H^4)''H^6Az^2]Br^2,$$

dont la diamine correspondante, subissant des substitutions ultérieures, fournira les termes les plus élevés du groupe des bases diatomiques.

Pour $n = 2$, on aura des bases triazotées :

$$2R''Br^2 + 4AzH^3 = (R''^2H^8Az^3)Br^3 + AzH^4Br.$$

C'est ainsi qu'en faisant réagir le dibromure d'éthylène sur l'ammoniaque, on aura :

Le *tribromure de diéthylène-triammonium*,

$$[(C^4H^4)^2H^8Az^3]Br^3,$$

et, parmi les bases volatiles dégagées des bromures par les alcalis, on obtiendra la *diéthylène-triamine*,

$$Az^3\left\{\begin{matrix}C^4H^4\\H^5,\end{matrix}\right.$$

base qui, sous l'influence du dibromure d'éthylène, produira des triamines à substitution supérieure.

On classera ici les triamines comme les diamines, c'est-à-dire en se basant sur le rapport qui existe entre le carbone et l'hydrogène. Les plus riches en hydrogène appartiennent à la *série grasse*.

I

BASES $C^{2n}H^{2n+5}Az^3$.

I. Diéthylène-triamine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{13}Az^3 = (C^4H^2)^2(AzH^3)^3$.
Atom. . . $C^4H^{13}Az^3 = (C^2H^4)^2H^5Az^3$.

(Voyez p. 184.)

Chlorhydrinimide.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{27}Cl^2Az^3O^8$.
Atom. . . $C^{12}H^{27}Cl^2Az^3O^4$.

Composé chloré obtenu par Claus et Nahmacher en faisant réagir, en tube scellés, la dichlorhydrine sur de l'alcool saturé d'ammoniaque. La réaction est complète avec 9 molécules d'ammoniaque pour 4 molécules de dichlorhydrine.

Le produit formé est une masse gélatineuse, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides, même concentrés; desséché, il se réduit à un petit volume, puis se gonfle de nouveau au contact de l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud. Soumis à la distillation sèche, il se charbonne, dégage de l'ammoniaque, ainsi qu'une huile, dont l'odeur rappelle celle de la nicotine.

II

BASES $C^{2n}H^{2n+3}Az^3$.

I. Guanidine.

Formules { Équiv. . . $C^2H^5Az^3$.
Atom. . . CH^5Az^3.

(Voyez p. 130.)

II. Tétrylène-triamine.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{11}Az^3$.
Atom. . . $C^4H^{11}Az^3$.

Obtenue par Fairley en réduisant le cyanoforme par l'étain et l'acide chlorhydrique.

III. Triéthylène-triamine.

(Voyez p. 185.)

III

BASES $C^{2n}H^{2n+1}Az^3$.

Tétréthylène-triamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^6H^{15}Az$.

(Voyez p. 187.)

IV

BASES $C^{2n}H^{2n-3}Az^3$.

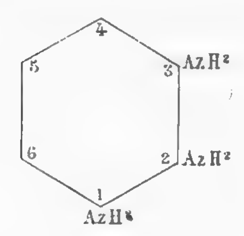
I. Bases $C^{12}H^9Az^3$.

1° TRIAMIDOBENZINE ORDINAIRE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^9Az^3 = C^{12}(AzH^3)^3$.
Atom. . . $C^6H^9Az^3 = C^6H^3(AzH^2)^3$.

$(AzH^2 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 3)$.

Syn. : *Triamidobenzol.*



Salkowski l'a découverte en soumettant à la distillation, avec du verre pilé, l'acide triamidobenzoïque et ses sels :

$$C^{14}H^3(AzH^2)^3O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^3(AzH^2)^3.$$

Il passe un liquide rouge, épais, se concrétant en une masse cristalline, radiée, qui se déshydrate complètement à 100°. Le rendement est de 70 à 75 °/₀ de la quantité théorique.

A l'état de pureté, la triamidobenzine est en cristaux incolores, fusibles à 103° et distillant vers 330° (corr., 336°), sans décomposition; elle se volatilise déjà sensiblement au voisinage de 100°.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sa solution aqueuse, qui est alcaline, donne avec le chlorure ferrique une coloration violette, puis un précipité brun, si elle est concentrée. Les hypochlorites y produisent un précipité rouge brun; elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

Une solution concentrée de soude sépare la base en gouttelettes huileuses, qui se transforment rapidement en tables rhombiques, hexagonales.

L'acide sulfurique concentré la dissout, en présence d'une goutte d'acide azotique, avec une coloration bleue, qui disparaît par une addition d'eau; l'acide triamidobenzoïque donne la même réaction.

Le *chlorhydrate de triamidobenzine*,

$$C^{12}H^9Az^3.2HCl,$$

est sous forme d'aiguilles argentées, qui sont précipitées de leur solution aqueuse par l'acide chlorhydrique concentré.

Le *sulfate*,

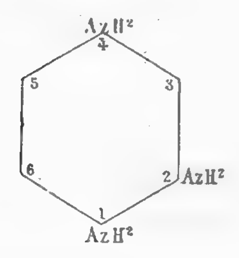
$$C^{12}H^9Az^3.S^2H^2O^8 + 2H^2O^2,$$

se précipite, par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse, en grandes lames, sensiblement incolores.

2° TRIAMIDOBENZINE DISSYMÉTRIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^9Az^3 = C^{12}(AzH^3)^3$.
Atom. . . $C^6H^9Az^3 = C^6H^3(AzH^2)^3$.

$(AzH^2 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 4)$.



La théorie fait prévoir trois isoméries de position pour la triamidobenzine.

Salkowski a préparé la triamidobenzine dissymétrique en réduisant, au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, l'α-dinitraniline. En opérant cette réduction avec l'acide acétique et le fer, Hofmann n'avait obtenu que de l'ammoniaque et de la phénylène-diamine.

La triamidobenzine dissymétrique est un corps solide, qui bout vers 340°.

Le *sulfate*,

$$C^{12}H^9Az^3.S^2H^2O^8,$$

est précipité par l'alcool, de sa solution aqueuse, sous forme d'une poudre plus ou moins colorée.

Théoriquement, le *picramide* (trinitraniline) doit fournir par réduction une triamidobenzine; il en est de même de la trinitrobenzine, dérivée du picramide par la réaction de Griess.

Suivant Will, la triamidobenzine, qui prend naissance par réduction de la chrysoïdine (diamido-diazobenzide), est identique avec la triamidobenzine dissymétrique. Il en est de même, suivant Griess, de celle qu'on obtient en réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique l'acide diamidoazobenzine-sulfonique, lequel se scinde alors en acide sulfanilique et en triamidobenzine (1 : 2 : 4). Pour isoler cette dernière, lorsque la réduction est achevée, on ajoute au liquide 2 fois son volume d'eau, et, après un repos suffisant, l'acide sulfanilique cristallise presque complètement. On filtre, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré; on filtre de nouveau et on verse, dans une dissolution concentrée de soude, le liquide ramené à un faible volume par concentration. La base se sépare sous forme de grumeaux, qu'on presse dans du papier à filtrer, afin d'enlever l'eau mère. A la distillation, on obtient une huile légèrement jaunâtre, qui se perd en masse cristalline.

Ainsi obtenue, cette triamidobenzine est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme; elle brunit à l'air et s'altère rapidement, surtout sous l'influence de l'humidité. Le chlorure ferrique colore ses dissolutions en rouge vineux.

Le *sulfate*,

$$C^{12}H^{3}(AzH^{2})^{3}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

cristallise en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool (Griess).

Diméthyltriamidobenzine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{15}Az^{3} = (C^{2}H^{2})^{2}(C^{12}H^{9}Az)$.
Atom. . . $C^{8}H^{13}Az^{3} = C^{6}H^{3}(AzH^{2}).Az(CH^{3})^{2}.(AzH^{2})$.

$$(AzH^{2} : AzH^{2} : Az = 1 : 2 : 4).$$

L'action de l'acide nitreux sur l'éther éthyloxamique de la diméthyl-p-phénylène-diamine fournit un dérivé nitré, qui cristallise en belles aiguilles rouges, fondant à 152°.

Il est très soluble dans l'acide acétique et dans la benzine chaude, peu soluble à froid dans l'eau, l'éther et l'essence de pétrole. C'est un corps basique, dont les sels jaunes sont ordinairement solubles dans l'eau (Wurster et Sendtner).

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit une huile basique, qui se concrète facilement à froid et qui possède la composition et les propriétés d'une diméthyltriamidobenzine. En effet, on obtient directement le même corps en réduisant la dinitrodiméthylaniline.

La diméthyltriamidobenzine fond à 42-44° et bout sans décomposition à 298°. Elle se colore lentement à l'air en bleu foncé.

Elle est très soluble dans l'eau et dans l'essence de pétrole, qui la laissent déposer en aiguilles allongées, fines, rappelant celles de l'amiante. Les corps oxydants la colorent en rouge. Les sels sont très solubles dans l'eau.

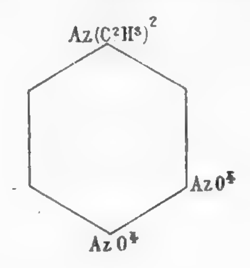
Le *dérivé acétylé*,

$$C^{4}H^{2}O^{2}(C^{16}H^{15}Az^{3}) + H^{2}O^{2},$$

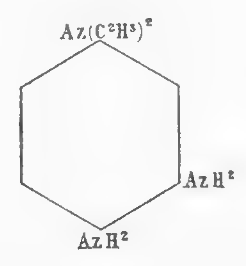
qui se prépare avec l'anhydride acétique, est sous forme de beaux cristaux, très solubles dans l'eau bouillante et dans la benzine.

Chauffé graduellement, il présente une particularité curieuse : il commence à fondre vers 82°, redevient solide vers 120° et subit la fusion complète à 153°. Les cristaux qui se déposent dans la benzine sont anhydres et fondent à cette dernière température.

Si l'on admet avec Mertens que la dinitrodiméthylaniline est représentée par le schéma,



le schéma de la base sera le suivant :



Triméthyltriamidobenzine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{15}Az^3 = (C^2H^2)^3(C^{12}H^9Az^3)$.
Atom. . . $C^9H^{15}Az^3 = C^6H^3[Az(CH^3)^2](AzCH^3.H).AzH^2$.

Résulte de l'action de l'hydrogène naissant sur la nitronitrosotriméthyl-p-phénylène-diamine (Wurster et Schobig).

Elle cristallise, dans la ligroïne, en petites aiguilles, fusibles à 90°, bouillant à 294°; elle est soluble dans l'eau.

Elle donne avec le nitrite de sodium, en solution acétique, une coloration bleu foncé.

Le *chlorostannate*,

$$C^{18}H^{15}Az^3.2HCl.S_n{}^2Cl^2,$$

est cristallisé.

Le *dérivé diacétylé*,

$$C^{26}H^{19}Az^3O^4 = (C^4H^2O^2)^2(C^{18}H^{15}Az^3),$$

en atomes

$$C^{13}H^{19}Az^3O^2 = Az(CH^3)^2.C^6H^3(AzCH^3.C^2H^3O)(AzH.C^2H^3O),$$

se prépare avec la base et l'anhydride acétique.

Il cristallise dans l'eau en lamelles fusibles à 184° (W. S.).

Cyanméthine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^9Az$. / Atom. . . C^6H^9Az.

On laisse tomber goutte à goutte de l'acétonitrile sur du sodium; il se fait du cyanure de sodium et une base isomère avec la triamidobenzine, que Baeyer a décrite sous le nom de *cyanméthine* :

$$3C^4H^3Az = C^{12}H^9Az.$$

C'est une base volatile, sublimable sans décomposition, soluble dans l'eau. Elle donne des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, iodhydrique, azotique, etc. Elle est précipitée sans altération par la soude de ses dissolutions dans les acides.

Chlorocyanméthine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8ClAz^3$. / Atom. . . $C^6H^8ClAz^3$.

On la prépare en faisant passant un courant de chlore dans une solution aqueuse de la base.

Elle cristallise en longues aiguilles rectangulaires, avec 3 molécules d'eau, qu'elles perdent aisément en devenant opaques. Les cristaux se séparent, lorsqu'on ajoute de la potasse à la solution dans laquelle on fait passer le chlore; en même temps, il se dégage de l'ammoniaque.

L'eau froide n'en dissout que fort peu; elle est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Elle fond à 165°, en émettant des vapeurs, dont l'odeur est caractéristique et désagréable; puis elle se sublime sans altération. Le chlore ne peut être enlevé ni par la potasse, ni par l'oxyde d'argent ou l'iodure de potassium; mais l'amalgame de sodium régénère la base libre.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^8ClAz^3.HCl + H^2O^2,$$

cristallise en prismes rectangulaires obliques; il perd son eau de cristallisation à 100°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{12}H^8ClAz^3.HCl.PtCl^2,$$

cristallise dans l'eau bouillante en pyramides orangées, peu solubles dans l'alcool éthéré.

Le *sulfate* cristallise aisément.

Lorsqu'on cherche à chlorurer davantage la base, on n'obtient pas de dérivé dichloré : la molécule est détruite avec production d'ammoniaque et d'acides acétique, chloracétique et chlorhydrique.

Bromocyanméthine.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{8}BrAz^{3}$. / Atom. . . $C^{6}H^{8}BrAz^{3}$. }

Elle se prépare en ajoutant une solution alcoolique de brome à une solution aqueuse de la base; on sature par la potasse et on fait cristalliser dans l'eau bouillante les aiguilles qui se déposent.

Elle cristallise avec 3 molécules d'eau, qu'elle perd facilement. Elle fond à 141-142°.

Periodures.

Ajoute-t-on peu à peu de la teinture d'iode à une solution aqueuse de cyanméthine, en évitant toute élévation de température, il se précipite de petits cristaux d'un rouge foncé, qu'on exprime, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche finalement dans le vide. Ces cristaux constituent un produit d'addition, ayant pour formule

$$C^{12}H^{9}Az^{3}I^{2}.$$

Ce *diiodure* cristallise en petits prismes quadrangulaires, rouges par réflexion, jaunes par transparence. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui lui enlèvent une partie de son iode. Il est d'ailleurs peu stable, perd facilement de l'iode; l'eau bouillante le dédouble en iode et cyanméthine libre.

Lorsqu'on le dissout dans une lessive étendue de soude et qu'on sature avec précaution par l'acide chlorhydrique, on obtient l'iodhydrate de biiodure, sel qu'on obtient directement par l'addition de teinture d'iode à l'iodhydrate. Il a pour formule

$$C^{12}H^{9}Az^{3}I^{2},HI.$$

Ce sel est en cristaux violets, décomposables par l'eau, solubles dans la soude et précipitables sans altération par l'acide chlorhydrique.

Traité par un excès de teinture d'iode, cet iodhydrate de biiodure donne des prismes d'un bleu foncé, très altérables, ayant pour formule

$$C^{12}H^{9}AzI^{4}.HI.$$

Baeyer a aussi préparé un *biiodure de chlorocyanméthine.*

Triamidotoluène.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{11}Az^3 = C^2H^2[C^{12}H^9Az^3]$.
Atom. . . $C^7H^{11}Az^3 = (AzH^2)^3.C^6H^2.CH^3$.

$(CH^3 : AzH^2 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 3 : 4 : 5)$.

Le *dérivé benzoylé*,

$$C^{14}H^5O^2(C^{14}H^{11}Az^3),$$

a été préparé par Hübner en réduisant, au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, le benzoyldinitro-p-toluide.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{15}Az^3O^2.2HCl,$$

cristallise en tablettes assez solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Le *sulfate*,

$$C^{28}H^{15}Az^3O^2.S^2H^2O^8,$$

est également cristallisé.

Le *triamidotoluène* de Ruhemann,

$$CH^3 : AzH^2 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 3 \text{ (ou 5)} : 4),$$

a été préparé en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique la nitro-m-toluylène-diamine. C'est une base qui attire facilement l'oxygène de l'air.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{11}Az^3.3HCl,$$

en atomes

$$C^7H^{11}Az^3.3HCl = C^6H^2 \begin{cases} CH^3 \\ (AzH^2)^3.3HCl, \end{cases}$$

est assez stable dans l'air sec ; à l'air humide, il se colore peu à peu en rouge. Sa solution réduit à froid le nitrate d'argent ; elle ne précipite pas par le chlorure de platine.

Le *sulfate*,

$$C^{14}H^{11}Az^3.3S^2H^2O^8,$$

est cristallin.

Cyanéthine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{15}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{9}H^{15}Az^{3}$.

Polymère du cyanure d'éthyle, qu'on prépare en soumettant ce dernier corps à l'action du sodium (voy. : *Cyanure d'éthyle*).

Imido-isovaléronitrile.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{17}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{10}H^{17}Az^{3}$.

(Voyez : *Amides valériques.*)

V

BASES $C^{2n}H^{2n-5}Az^{3}$.

I. Phénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{9}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{7}H^{9}Az^{3} = AzH^{2}.C(AzH).AzH(C^{6}H^{5})$.

Elle a été obtenue par Feuerlin en disulfurant une solution de phénylsulfo-urée dans l'ammoniaque alcoolique.

Chauffée sur une lame de platine, elle ne fond pas, mais brûle avec déflagration.

Desséchée sous la cloche sulfurique, ou simplement à l'air, elle dégage de l'ammoniaque et se transforme partiellement en phénylcyanimide :

$$C^{14}H^{9}Az^{3} - AzH^{3} = C^{14}H^{6}Az^{2}.$$

Lorsqu'on essaye de préparer les sels de platine et d'argent de la phénylguanidine, on obtient des précipités, qui constituent les combinaisons correspondantes de la phénylcyanimide.

II. Diazobenzoldiméthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{8}H^{11}Az^{3} = C^{6}H^{5}.Az^{2}.Az(CH^{3})^{2}$.

Comme l'aniline et ses homologues, les bases primaires et secondaires de la série grasse, mais non les tertiaires, réagissent sur les sels des dérivés diazoïques, pour engendrer des corps qui se comportent comme des bases faibles. C'est ainsi que la diméthylamine et l'éthylamine réagissent comme l'aniline sur le nitrate de diazobenzol, tandis que la triméthylamine se comporte comme l'ammoniaque. Ce sont des liquides huileux, à odeur plus ou moins aromatique, volatils avec la vapeur d'eau.

La diazobenzoldiméthylamine se précipite, sous forme d'un liquide huileux, lorsqu'on ajoute de la diméthylamine à une solution aqueuse de nitrate de diazobenzol :

$$C^{12}H^5Az^2.AzO^6H + 2(C^2H^2)^2AzH^3 = (C^2H^2)^2C^{12}H^7Az^3 + (C^2H^2)^2AzH^3.AzO^6H.$$

On la purifie en la distillant dans un courant de vapeur d'eau.

C'est une huile jaunâtre, à odeur faiblement aromatique. Chauffée avec précaution et en petite quantité, on peut la distiller ; mais, en grande quantité, elle se décompose, détone et engendre de la diméthylamine.

Elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans les acides. C'est une base faible, dont les sels sont instables et décomposables par l'eau, avec production de phénol, de diméthylamine et dégagement d'azote, décomposition analogue à celle qu'éprouvent les sels de diazoamidobenzol.

Le *chlorhydrate* se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée de la base.

Il se dépose à l'état cristallisé, mais il ne tarde pas à attirer l'humidité et à se décomposer.

Le *picrate*,

$$C^{16}H^{11}Az^3.C^{12}A^3(AzO^4)^3O^2,$$

qui se prépare également avec des solutions éthérées, est un sel assez stable, formé d'aiguilles jaunes, peu solubles dans l'éther.

III. Diazobenzoléthylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az^3$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az^3 = C^6H^5.Az^2.AzH(C^2H^5)$.

Elle se prépare comme le corps précédent et possède des propriétés analogues.

Le *picrate* est moins stable que le précédent.

Cette base paraît identique avec l'éthyldiazobenzolimide, que Griess a obtenue en faisant réagir l'éthylamine sur le perbromure de diazobenzol.

Le diazobenzoléthylamine et son isomère se comportent comme les dérivés diazoïques, vis-à-vis des amides et des phénols : lorsqu'on les traite par le chlorhydrate d'aniline, il se forme, au bout de quelques jours, de l'amido-azobenzol et du chlorhydrate d'éthylamine ou de diméthylamine :

$$C^{16}H^{11}Az^{5} + C^{12}H^{7}Az.HCl = (C^{2}H^{2})^{2}AzH^{3}.HCl + C^{24}H^{11}Az^{3}.$$

VI

BASES $C^{2n}H^{2n-7}Az^{3}$.

I. Amido-azophénylène.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{5}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{6}H^{5}Az^{3} = C^{6}H^{4} \langle {AzH \atop Az} \rangle Az$.

(Voyez : *Dérivés de l'o-phénylène-diamine.*)

II. Amido-azotoluène.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{7}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{7}H^{7}Az^{3}$.

(Voyez : *Dérivés de l'o-toluylène-diamine.*)

III. Éthénylamidophénylène-amidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{9}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{8}H^{9}Az^{3} = CH^{3}.C \langle {AzH \atop Az} \rangle C^{6}H^{3}.AzH^{2}$.

(Voyez : *Amidines de l'o-phénylène-diamine.*)

IV. Éthylallylphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{17}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{12}H^{17}Az^{3} = CH^{3}(C^{6}H^{5})(C^{2}H^{5})(C^{3}H^{5})H^{2}$.

On fait bouillir une solution alcoolique d'éthylallylthio-urée avec le chloromercurate $C^{12}H^{6}Az.Hg^{2}Cl^{2}$. Il se dépose du sulfure de mercure, qu'on sépare par filtration; on évapore, on reprend le résidu par l'eau chaude et on pré-

cipite par l'ammoniaque. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique ; à l'évaporation, il se dépose des tablettes ayant pour composition :

$$C^{24}H^{17}Az^{5}.Hg^{2}Cl^{2}+H^{2}O^{2} \text{ (Forster).}$$

VII

BASES $C^{2n}H^{2n-9}Az^{3}$.

I. Benzoglycocyamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{7}Az^{3}O^{2}$.
Atom. . . $C^{8}H^{7}Az^{3}O$.

(Voyez : *O-benzocréatinine* (*benzoylène-guanidine*.)

II. Triamidonaphtaline.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{11}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{10}H^{11}Az^{3}$.

Elle a été obtenue par Aguiar et Lautemann en réduisant la β-trinitronaphtaline par l'iodure de phosphore, en présence de l'eau.

On prépare l'iodure, dans un petit ballon, avec 20 grammes d'iode et 4 grammes de phosphore, on y ajoute 1 gramme de trinitronaphtaline et quelques gouttes d'eau; une vive réaction se manifeste bientôt, avec dégagement de chaleur et d'acide iodhydrique, et formation d'un iodure organique, qui cristallise par le refroidissement.

Pour isoler ce dernier, on ajoute un peu d'eau et on chauffe légèrement, de manière à dissoudre les cristaux; le soluté filtré chaud, sur de l'amiante, laisse déposer par refroidissement des aiguilles brillantes, ayant pour formule

$$C^{20}H^{14}Az^{3}I^{3} :$$

$$C^{20}H^{5}(AzO^{4})^{3}+21HI=6H^{2}O^{2}+9I^{2}+C^{20}H^{5}(AzH^{2})^{3}.3HI.$$

Cet iodhydrate s'oxyde facilement dans des liqueurs neutres, ou même en présence d'un peu d'acide iodhydrique; avec un grand excès d'acide, non seulement l'oxydation est entravée, mais la cristallisation est rendue plus facile.

Il se décompose lentement, même dans l'obscurité; soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'iode et de l'acide iodhydrique; chauffé à 70-80° pendant 1 h. 1/2, il perd 1 équivalent d'acide iodhydrique et se transforme en un

sel non saturé. Chauffé au-dessus de 100°, il se colore en vert, puis en rouge, dégage de l'acide iodhydrique; enfin, à une température élevée, il se détruit complètement, en donnant d'abord de l'iode et de l'acide iodhydrique, puis un sublimé blanc, accompagné d'un liquide huileux.

Il donne avec le perchlorure de fer, l'acide chromique et le chlorure de chaux, un précipité rougeâtre, qui noircit instantanément. Il réduit le nitrate d'argent et l'acétate de plomb, à une chaleur modérée; il en est de même avec le chlorure de platine.

Une lessive de potasse caustique en sépare un liquide huileux, incolore, soluble dans l'éther, sans doute la base. Celle-ci possède en effet une réaction alcaline; elle devient rouge par oxydation, puis tout à fait noire.

Le *sulfate de triamidonaphtaline*,

$$C^{20}H^{11}Az^{3}.2S^{2}H^{2}O^{8},$$

se prépare au moyen de l'iodhydrate et de l'acide sulfurique, étendu du double de son volume d'eau, à une température qui ne doit pas dépasser 60°. On filtre sur l'amiante et on abandonne la solution à elle-même,

Par le refroidissement, il se sépare des cristaux longs, soyeux, puis la solution se prend en masse; on égoutte le tout, on sèche sur la porcelaine dégourdie, et on lave à l'alcool éthéré, puis on sèche à l'étuve.

Au contact des corps oxydants, aussi bien qu'avec la potasse et l'ammoniaque, ce sulfate présente les mêmes réactions que l'iodure. Il réduit l'azotate d'argent. A chaud, il dégage de l'acide sulfureux.

Le *chlorhydrate* se prépare, par double décomposition, au moyen du sulfate dissous dans l'acide chlorhydrique fumant et du chlorure de baryum, ajouté en quantité équivalente. Le liquide filtré, évaporé sous la cloche sulfurique, laisse déposer des cristaux, qui paraissent perdre 1 équivalent d'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que l'iodhydrate (A. L.).

VIII

BASES $C^{2n}H^{2n-11}Az^{3}$.

Diamidodiphénylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{13}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{12}H^{13}Az^{3} = AzH(C^{6}H^{4}.AzH^{2})^{2}$.

(Voyez : *Dérivés de la p-phénylène-diamine.*)

Amidobenzylamine secondaire.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{17}Az^{3}$.
{ Atom. . . $C^{14}H^{17}Az^{3} = (AzH^{2}.C^{6}H^{4}.CH^{2})^{2}.AzH$.

Obtenue par Strakosch en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique la di-p-nitrobenzylamine.

Aiguilles ou tablettes fusibles à 106°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{17}Az^{3}.3HCl,$$

cristallise en tables très solubles dans l'eau, peu dans l'acide chlorhydrique, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{17}Az^{3}.3HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

est en masse d'un jaune rouge.

Le *sulfate* et l'*azotate* sont des aiguilles solubles dans l'eau.

IX

BASES $C^{2n}H^{2n-13}Az^{3}$.

I. Bases $C^{24}H^{11}Az^{3}$.

1° DIAZO-AMIDOBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{11}Az^{3}$.
{ Atom. . . $C^{12}H^{11}Az^{3} = C^{6}H^{5}.Az.Az.AzH(C^{6}H^{5})$.

(Voyez : *Dérivés diazoïques de l'aniline.*)

2° AMIDO-AZOBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{13}Az^{3}$.
{ Atom. . . $C^{12}H^{13}Az^{3} = C^{6}H^{4}(AzH^{2}).Az^{2}.C^{6}H^{5}$.

(Voyez : *Dérivés diazoïques.*)

II. Bases $C^{26}H^{13}Az^3$

1° DIPHÉNYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az^3$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az^3 = C(AzH)(Az.HC^6H^5)^2$.

Syn. : *Mélaniline.*

Ce corps a été obtenu par Hofmann en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur l'aniline :

$$C^2AzCl + 2C^{12}H^7Az = C^{26}H^{13}Az^3.HCl,$$

ou encore :

$$C^{12}H^6(C^2Az)Az + C^{12}H^7Az.HCl = C^{26}H^{13}Az^3.HCl.$$

On arrive au même but en chauffant une solution alcoolique de chlorhydrate d'aniline avec le cyananilide (Cahours, Cloëz) ; ou bien, en attaquant par l'oxyde de plomb une solution de thiocarbanilide dans l'ammoniaque alcoolique (Hofmann) :

$$C^2S^2(C^{12}H^6Az)^2 + AzH^3 = H^2S^2 + C^{26}H^{13}Az^3.$$

Il s'en forme encore, avec de la phénylurée, par l'action du fulminate de mercure sur une dissolution alcoolique d'aniline (Steiner).

Pour la préparer, on mélange la diphénylsulfo-urée avec un léger excès de potasse concentrée, on ajoute un volume égal d'une solution concentrée d'ammoniaque, puis de la litharge broyée sous l'eau, environ 1 molécule 1/2 pour 1 molécule de sulfo-urée. On chauffe modérément au bain-marie, jusqu'à ce que le liquide ne noircisse plus par un sel de plomb. On décante, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique et on précipite par la soude. Il ne reste plus qu'à purifier le produit par une ou deux cristallisations dans l'alcool (Rathke).

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles fondant à 147°, appartenant au système monoclinique. 100 parties d'esprit de bois à 90 % en prennent 9,25 à 21° ; elle est peu soluble dans l'eau froide. L'acide chlorhydrique concentré la dédouble, à 250°, en acide carbonique, ammoniaque et aniline.

Traitée à froid par l'isosulfocyanate de phényle, elle donne un produit cristallin, basique, peu soluble dans l'alcool, la benzine et le chloroforme, fusible à 150°. Le *chlorhydrate*. qui cristallise dans l'alcool, présente des reflets verts, ainsi que sa solution aqueuse.

Si, au lieu d'opérer à froid, on chauffe le mélange à 140°, on obtient une masse jaunâtre, très soluble dans l'alcool, constituée par un mélange de

diphénylsulfo-urée et les sulfo-cyanures de deux bases nouvelles, l'une sulfurée, l'autre privée de soufre.

La première donne un chlorhydrate à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les alcalis; la solution ammoniacale donne par l'azotate d'argent un précipité stable, jaune citron.

La seconde base fond à 100°; elle est très soluble dans l'alcool et dans les acides minéraux étendus.

Le *chlorhydrate de diphénylguanidine*,

$$C^{26}H^{13}Az^{3}.HCl,$$

est sous forme d'une masse gommeuse.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{26}H^{13}Az^{3}.HClPtCl^{2},$$

est un précipité jaune.

Le *chloraurate*,

$$C^{26}H^{13}Az^{3}.HCl.Au^{2}Cl^{3},$$

se prépare au moyen du chlorure d'or et d'une solution du chlorhydrate. Le mélange se trouble peu à peu et laisse finalement déposer des lamelles jaune d'or, tout à fait caractéristiques, solubles dans l'éther; la solution éthérée abandonne à l'évaporation des gouttelettes, qui se concrètent en prismes rouge rubis.

Le *bromhydrate*, l'*iodhydrate* et l'*azotate* cristallisent en aiguilles. 100 parties d'eau à 20° prennent seulement 0,6 du dernier sel (Weith et Schröder).

Le *bioxalate*,

$$C^{26}H^{13}Az^{3}.C^{4}H^{2}O^{8},$$

est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

Le *sulfocyanure* cristallise en longues aiguilles, fusibles à 115°, peu solubles dans l'eau.

Le *cyanure*,

$$C^{4}Az^{2}(C^{26}H^{13}Az^{3}),$$

se prépare en faisant passer un courant de chlore dans une solution alcoolique de diphénylguanidine (Hofmann).

Aiguilles jaunâtres, fusibles à 154°, peu stables, assez solubles dans l'acide chlorhydrique; il se fait alors facilement du chlorhydrate d'ammoniaque et du *mélanoximide*, $C^{30}H^{11}Az^{3}O^{4}$:

$$C^{30}H^{13}Az^{5}I + 2HCl + 2H^{2}O^{2} = 2AzH^{4}Cl + C^{30}H^{11}Az^{3}O^{4}.$$

Le *mélanoximide*,

$$C^{30}H^{11}Az^{3}O^{4},$$

en atomes,

$$C^{15}H^{11}Az^{3}O^{2} = AzH : C \begin{cases} Az(C^{6}H^{5}).CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ Az(C^{6}H^{5}).CO, \end{cases}$$

est une substance cristalline, peu soluble dans l'eau et donne l'alcool, que la potasse alcoolique dédouble en acide oxalique et diphénylguanidine. A la distillation, il se dégage du cyanate de phényle.

Le mélanoximide, bouilli avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, engendre du sel ammoniac et de l'acide diphénylparabanique.

Dichlorodiphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}Cl^{2}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{13}H^{11}Cl^{2}Az^{3} = AzH : C(AzH.C^{6}H^{4}Cl)^{2}$.

On ajoute de l'eau chlorée, jusqu'à formation d'un trouble, donne une solution de chlorhydrate de diphénylguanidine. On évapore la liqueur filtrée, ce qui fournit le chlorhydrate de dichlorodiphénylguanidine, qui cristallise dans l'alcool en lamelles (Hofmann).

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{26}H^{11}Cl^{2}Az^{3}.HCl.PtCl^{2}.$$

En traitant la dichlorodiphénylthio-urée par l'ammoniaque et l'oxyde de plomb, Losanitsch a obtenu une diphénylchloroguanidine, sans doute identique à la précédente. Elle cristallise en aiguilles fusibles à 140-141°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, donnant avec l'acide azotique un dérivé dinitré.

Dibromodiphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}Br^{2}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{13}H^{11}Br^{2}Az^{3}$.

Elle se prépare avec l'eau de brome (Hofmann).

Elle cristallise dans l'alcool en écailles, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther. Soumise à l'action de la chaleur, elle fournit un sublimé de bromaniline.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{11}Br^{2}Az^{3}.HCl,$$

cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{26}H^{11}Br^{2}Az^{3}.HCl.PtCl^{2}.$$

Diiododiphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}I^{2}Az^{3}$. / Atom. . . $C^{13}H^{11}I^{2}Az^{3}$.

On peut la préparer directement au moyen de l'iode ; mais il est préférable de faire passer du chlorure de cyanogène dans une solution éthérée de p-iodaniline (Hofmann).

Corps cristallin, dont le *chloroplatinate* a pour composition

$$C^{26}H^{11}I^{2}Az^{3}.HCl.PtCl.$$

Nitrodiphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}(AzO^{4})Az^{3}$. / Atom. . . $C^{13}H^{12}(AzO^{2})Az^{3} = AzH.C(AzH.C^{6}H^{5}).AzH(C^{6}H^{4}.AzO^{2})$.

Résulte de l'action de l'oxyde de plomb et d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur le m-nitrothiocarbanilide (Brückner).

Corps jaune, cristallin, fusible à 131-132°.

La *m-dinitro-diphénylguanidine,*

$$C^{26}H^{11}(AzO^{4})^{2}Az^{3},$$

en atomes,

$$C^{26}H^{11}Az^{5}O^{4} = AzH.C[AzH.C^{6}H^{5}(AzO^{2})^{2}],$$

Se prépare en faisant passer un courant de chlorure de cyanogène dans une solution éthérée de m-nitraniline.

Écailles peu solubles dans l'alcool, encore moins dans l'éther.

Le *chlorhydrate* a pour formule :

$$C^{26}H^{11}(AzO^{4})^{2}Az^{3}.HCl,$$

et le *chloroplatinate,*

$$C^{26}H^{11}(AzO^{4})^{2}Az^{3}.PtCl^{2}.$$

Il est probable que le dérivé obtenu par Brückner, en réduisant le m-dinitrothiocarbanilide par l'oxyde de plomb et une dissolution alcoolique d'ammoniaque, est identique avec le corps précédent. Il fond à 190° (B.).

2° ÉTHYLDIPHÉNYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az^{3} = C^{4}H^{4}(C^{26}H^{13}Az^{3})$.
Atom. . . $C^{15}H^{17}Az^{3} = AzH(C^{2}H^{5}).C(Az.C^{6}H^{5}).AzH(C^{6}H^{5})$.

Dérivé obtenu par Weith en faisant réagir l'aniline à 100° sur le carbo-éthyl-phénylimide.

Poudre cristalline, que la potasse décompose, avec formation d'acide carbonique, d'aniline et d'éthylamine.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{30}H^{17}Az^{3}.HCl.PtCl^{2}.$$

3° AMIDOBENZOLAZOTOLUOL.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}Az^{3} = C^{6}H^{5}.Az : Az.AzH(C^{6}H^{4}.CH^{3})$.

(Voyez : *Dérivés diazoïques de la p-toluidine.*)

III. Bases $C^{28}H^{15}Az^{3}$.

1° AMIDO-AZOTOLUOL.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az^{3} = (C^{7}H^{7})Az : Az.C^{7}H^{6}(AzH^{2})$.

(Voyez : *Dérivés diazoïques de la p-toluidine.*)

2° DIAZO-AMIDOTOLUOL.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az^{3} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.Az^{2}.AzH.C^{6}H^{4}.CH^{3}$.

(Voyez : *Dérivés diazoïques de la p-toluidine.*)

3° AMIDOTOLYLBENZÉNYLAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az^{3} = C^{6}H^{5}.C(AzH).AzH.C^{6}H^{3}(AzH^{2})CH^{3}$.

(Voyez : *Bases* $C^{2n}H^{2n-6}Az^{2}$.)

IV. Bases $C^{30}H^{17}Az^{3}$.

1° DITOLYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{15}H^{17}Az^{3} = AzH.C(AzH.C^{7}H^{7})^{2}$.

(Voyez : *P-tolyltriamine.*)

2° DIBENZYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{17}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{15}H^{17}Az^{3} = AzH.C(AzH.C^{7}H^{7})^{2}$.

(Voyez : *Dérivés cyanogénés de la benzylamine.*)

V. Amido-azoxylol.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{19}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{16}H^{19}Az^{3}$.

Cette base se prépare avec la xylidine, en suivant exactement la méthode de préparation de l'amidoazobenzol.

Elle cristallise en feuillets jaune orangé, à reflets bleus. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle fond à 115°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{19}Az^{3}.HCl,$$

se dépose d'une solution alcoolique, chargée d'acide chlorhydrique, en aiguilles rouges, à reflets bleuâtres. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique, très soluble dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{19}Az^{3}.HCl.PtCl^{2},$$

qui se prépare au moyen d'une solution alcoolique du chlorhydrate, additionné de chlorure platinique, se dépose sous forme d'aiguilles mordorées (Nietzki).

VI. Dixylylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{21}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{17}H^{21}Az^{3} = AzH.C(AzH.C^{8}H^{9})^{2}$.

(Voyez : *Dérivés de la xylidine.*)

X

BASES $C^{2n}H^{2n-15}Az^{3}$.

I. Benzénylamidodiphénylenamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{13}H^{11}Az^{3} = C^{6}H^{5}.C.Az^{2}H(C^{6}H^{3}.AzH^{2})$.

(Voyez : *Amidines.*)

II. Bases $C^{28}H^{13}Az^{3}$.

1° AMIDOBENZÉNYLTOLUYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}Az^{3} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Az^{3} = AzH^{2}.C^{6}H^{4}.C \langle {AzH \atop Az} \rangle C^{6}H^{3}.CH^{3}$.

(Voyez : *Amidines.*)

2° BENZÉNYLAMIDOTOLUYLENAMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Az^{3} = C^{6}H^{5}.C \langle {AzH \atop Az} \rangle C^{6}H^{2}(AzH^{2}).CH^{3}$.

(Voyez : *Amidines.*)

3° DIBENZÉNYLTRIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{14}H^{13}Az^{3} = [C^{6}H^{5}.C(AzH)]^{2}AzH$.

(Voyez : *Bases* $C^{2n}H^{2n-9}Az^{3}$).

XI

BASES $C^{2n}H^{2n-19}Az^3$.

I. Bases $C^{32}H^{13}Az^3$.

1° BENZOLAZONAPHTYLAMINE

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}Az^3$.
Atom. . . $C^{16}H^{13}Az^3 = C^6H^5.Az^2.C^{10}H^6(AzH^2)$.

Syn. : *Diazobenzolamidonaphtol.*

Cette base, qui a été décrite par Griess dès l'année 1864, se prépare à l'état de nitrate en mélangeant une dissolution alcoolique de naphtylamine et de nitrate de diazobenzol. Avec le sulfate de diazobenzol, on obtient un sulfate cristallin, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool (Weselsky et Benedikt).

Le *nitrate* cristallise en prismes bruns, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud.

Le *sulfate*,

$$2C^{32}H^{13}Az^3.S^2H^2O^8,$$

est en aiguilles noires, veloutées, microscopiques, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Le soluté alcoolique possède une couleur rouge.

La base libre, séparée de ses sels par l'ammoniaque, est purifiée par cristallisation dans la benzine.

Comme tous les produits analogues, elle se comporte comme une matière colorante; mais son peu de solubilité dans les dissolvants est un obstacle à son emploi pratique.

Par contre, *le dérivé sulfoconjugué*,

$$C^{32}H^{13}Az^3.S^2O^6,$$

peut être utilisé comme matière colorante jaune-rouge. On le prépare en faisant bouillir des quantités équivalentes de sulfate de naphtalamine et d'acide diazobenzolsulfureux.

Il cristallise en petites aiguilles d'un brun violet; ses sels cristallisent avec facilité. Ses solutions sont colorées en jaune orangé par les alcalis et en rouge magenta par les acides (Griess).

2° HYDRAZO-INDOL.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}Az^{3}$
Atom. . . $C^{16}H^{13}Az^{3}$.

(Voyez : *Amides*, art. *Indol.*)

Phénolazonaphtylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}Az^{3}O^{2} + 3H^{2}O^{2}$..
Atom. . . $C^{16}H^{13}Az^{3}O + 3H^{2}O = OH.C^{6}H^{4}.Az^{2}.C^{10}H^{6}(AzH^{2}) + 3H^{2}O$.

Elle se prépare en mélangeant des solutions alcooliques de naphtylamine et de p-azophénol.

Longues aiguilles orangées, groupées en faisceaux, fondant à 180°, retenant encore une molécule d'eau à 100°.

Le *sulfate*,

$$2C^{32}H^{13}Az^{3}.S^{2}H^{2}O^{8} + 3H^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles vertes, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool avec une couleur bleue, et dans l'acide acétique étendu avec une couleur bleu violet (Weselsky et Benedikt).

II. Toluolazonaphtylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{15}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{17}H^{15}Az^{3} = C^{7}H^{7}.Az^{2}.C^{10}H^{6}(AzH^{2})$.

On la prépare au moyen de solutions alcooliques de naphtylamine et de sulfate de p-diazotoluol.

Lamelles rouge rubis, fusibles à 145°, insolubles dans la benzine et dans l'alcool, même bouillant.

Le *sulfate*,

$$2C^{34}H^{15}Az^{3}.S^{2}H^{2}O^{8} + 6H^{2}O^{2},$$

est en aiguilles bleu d'acier, devenant vertes à 105°, par suite de déshydratation (W. et B.).

III. Triamidotriphénylméthane.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{19}Az^{3} = C^{38}H^{10}(AzH^{3})^{3}$.
Atom. . . $C^{19}H^{19}Az^{3} = C^{19}H^{13}(AzH^{2})^{3}$.

Syn.: *p-Leucaniline.*

Cette base a été rencontrée par Graebe dans les résidus de la fabrication de la fuchsine. En présence de l'alcool et de l'acide azoteux, elle fournit un carbure d'hydrogène, qui n'est autre chose que le triphénylméthane; aussi a-t-elle été préparée par O. et E. Fischer en réduisant par le zinc et l'acide acétique le trinitrotriphénylméthane, et par Hofmann en réduisant la p-rosaniline.

On l'obtient encore, mais par voie détournée, en prenant pour point de départ l'aldéhyde benzoïque et l'aniline (Fischer et Greiff; Renouf).

A cet effet, on chauffe à 120° un mélange d'aldéhyde p-nitrée, de chlorhydrate d'aniline et de chlorure de zinc ; on dissout à chaud dans l'acide sulfurique étendu, on filtre, on ajoute de la soude caustique et on distille, pour enlever l'aniline libre, avec la vapeur d'eau. On obtient ainsi une base nitrée. $C^{38}H^{13}(AzH^2)^2(AzO^4)$, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine, et qu'on réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique. Elle se transforme intégralement en p-leucaniline :

$$C^{38}H^{13}(AzH^2)^2(AzO^4)+3H^2=2H^2O^2+C^{38}H^{13}(AzH^2)^3.$$

La p-leucaniline cristallise en petits cristaux fusibles à 197°. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; en ajoutant de l'eau chaude dans sa solution alcoolique bouillante, jusqu'à trouble persistant, elle se dépose, par le refroidissement, en petites paillettes cristallines. C'est une base triacide, les sels les plus stables étant ceux qui renferment trois molécules d'acide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{38}H^{19}Az^3.3HCl+H^2O^2,$$

cristallise en lamelles dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Le *sulfate* se dépose en masse cristalline par l'addition d'acide sulfurique concentré à une dissolution alcoolique de la base ; on le purifie par cristallisation dans l'eau. Les dissolutions s'oxydent rapidement à l'air, en prenant une coloration rose.

La *triacétyl-p-leucaniline*,

$$(C^4H^2O^2)^3.C^{38}H^{19}Az^3,$$

se prépare en chauffant la base sèche, pendant une heure, dans un appareil à reflux, avec un excès d'anhydride acétique ; on ajoute de l'eau et on fait cristalliser dans l'acide acétique.

Elle cristallise en lamelles roses, fusibles à 177°. Elle s'oxyde encore plus aisément que son générateur, pour se transformer en p-rosaniline acétylée (Renouf).

La *benzoyl-p-leucaniline* s'obtient en chauffant une dissolution benzinique de p-leucaniline avec un excès de chlorure de benzoyle ; on lave à l'éther et à l'eau le produit de la réaction, puis on le fait cristalliser dans l'alcool. Elle fond à 149°

Le *chlorure de diazo-p-leucaniline,*

$$C^{38}H^{13}Az^6Cl^3,$$

en atomes

$$C^{19}H^{13}Az^6 = HC(C^6H^4Az : Az.Cl)^3,$$

se forme lorsqu'on fait réagir le nitrate de sodium sur une dissolution chlorhydrique de p-leucaniline; on l'isole de sa dissolution aqueuse par l'alcool et l'éther.

Il cristallise difficilement. Ses dissolutions, qui sont d'un bleu verdâtre, sont décolorées par les acides forts. Ce dérivé diazoïque, décomposé par l'alcool, fournit à la distillation un carbure d'hydrogène solide, fusible à 93°, identique avec le triphénylméthane synthétique, préparé par la méthode de Friedel et Crafts.

La formation de la p-leucaniline en partant du triphénylméthane, et, d'autre part, la transformation inverse, démontrent d'une façon certaine que cette base est bien le triamidotriphénylméthane.

Par oxydation, la p-leucaniline fournit directement la p-rosaniline :

$$C^{38}H^{19}Az^3 + O^2 = C^{38}H^{19}Az^3O^2.$$

Dans cette substance, qu'on écrivait autrefois

$$C^{38}H^{17}Az^3 + H^2O^2,$$

les éléments de l'eau ne peuvent être enlevés sans amener la destruction de la molécule; cette molécule d'eau, en tant qu'eau d'hydratation, n'existe donc pas et la p-rosaniline doit être formulée $C^{38}H^{19}Az^4O^2$.

Pseudo-leucaniline

$$[CH : (AzH^2)^3 = 1 : 4 : 4 : 3]$$

Elle se prépare en chauffant pendant 20 heures, à 100°, un mélange d'aldéhyde benzoïque m-nitrée, de chlorhydrate d'aniline et de chlorure de zinc; on dissout la masse dans l'acide sulfurique étendu et bouillant, on filtre pour séparer les matières résineuses, on sursature par la soude et on épuise par l'éther. On traite le soluté éthéré par l'acide sulfurique, qui s'empare des bases; on rend le liquide alcalin et on distille l'excès d'aniline. Il reste comme résidu une substance granuleuse, cristalline, qu'on purifie au noir par des dissolutions dans la benzine (Fischer et Ziegler). On obtient ainsi un produit jaune citron, fusible à 81°, renfermant de la benzine de cristallisation. Chauffé à 110-120°, il devient anhydre et ne fond plus qu'à 136°. Réduit par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique, il se transforme en *pseudoleucaniline.*

Purifiée par cristallisation dans la benzine, la pseudoleucaniline forme des aiguilles incolores, fusibles à 145°, ayant pour formule :

$$C^{38}H^{19}Az^3 + C^{12}H^6.$$

L'acide sulfurique étendu et bouillant enlève la benzine ; on précipite la base libre par l'ammoniaque et on la fait cristalliser dans l'éther.

Elle est en rosettes à éclat adamantin ; chauffée à 100°, elle se transforme brusquement en une poudre cristalline, fusible à 150°.

Par oxydation, elle engendre une matière colorante violette, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son dérivé méthylé donne par oxydation une matière colorante verte.

Ortho-diparatriamidotriphénylméthane.

$$[CH : (AzH^2)^3 = 1 : 4 : 4 : 2.]$$

On chauffe au bain-marie, pendant 10 heures, 1 molécule d'aldéhyde benzoïque o-nitrée avec 2 molécules d'aniline et du chlorure de zinc; on traite par l'eau, on sèche le produit et on le purifie par cristallisation dans la benzine. On obtient ainsi une base nitrée qui fournit, par réduction, un isomère des deux bases ci-dessus.

Cette leucobase cristallise dans l'alcool en cristaux bruns, fusibles à 165°. Oxydée par l'acide arsénique, à une température de 180-200°, elle se transforme en *chrysaniline*, réaction qui la distingue nettement de la p-leucaniline et de la pseudoleucaniline. Oxydée par le chloranile, elle ne fournit qu'une faible coloration d'un brun jaune.

Le *chlorhydrate* cristallise facilement. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique, propriété qu'on met à profit pour purifier la base elle-même (Fischer et Koerner).

PARA-ROSANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{19}Az^3O^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{19}Az^3O = OH.C(C^6H^4.AzH^2)^3$.

Syn. : *α-Rosaniline.*

Cette base prend naissance dans plusieurs circonstances.

Synthétiquement, on l'obtient en partant du triphénylméthane,

$$C^{38}H^{16} = C^2H^4(C^{12}H^4)^3.$$

On traite ce carbure par l'acide nitrique fumant, ce qui fournit le triphénylméthane trinitré, $C^{38}H^{14}(AzO^4)^3$; en réduisant ce dernier par le zinc et l'acide acétique, il se transforme en une base triammoniacale, la p-leucaniline, qui, oxydée par l'acide arsénique, se transforme en p-rosaniline :

$$C^{38}H^{13}(AzH^2)^3 + O^2 = C^{38}H^{19}Az^3O^2.$$

Oxydé par l'acide chromique, le trinitrotriphénylméthane se transforme en trinitrotriphénylcarbinol,

$$C^{38}H^{13}(AzO^4)^3O^2,$$

composé aldéhydique qui donne directement par réduction la p-rosaniline.

Ainsi, la p-leucaniline étant une base triammoniacale dérivée du triphénylméthane, la p-rosaniline est son dérivé d'oxydation, se rattachant à elle de la même manière que le triphénylcarbinol se rattache au triphénylméthane.

Néanmoins, il convient d'observer que si la p-rosaniline isolée renferme de l'oxygène qu'on ne peut lui enlever sous forme d'eau sans la détruire, ses combinaisons avec les acides ne sont pas oxygénées. Son chlorhydrate monoacide, par exemple,

$$C^{38}H^{17}Az^3(HCl),$$

s'est formé avec élimination d'une molécule d'eau, à la manière des éthers.

D'après Rosenstiehl, ces combinaisons seraient, non pas des sels, mais des éthers de la rosaniline, fonctionnant comme alcool.

Les relations qui précèdent rattachent la p-rosaniline à l'*aurine*,

$$C^{38}H^{14}O^6,$$

cette dernière étant un produit d'oxydation du triphénylméthane et se transformant en p-rosaniline sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique.

Pratiquement, la p-rosaniline prend naissance lorsqu'on oxyde par l'acide arsénique un mélange de p-toluidine et d'aniline. Elle se forme aux dépens de 3 molécules d'aniline et de 1 molécule de p-toluidine :

$$2C^{12}H^7Az + C^{14}H^9Az + 3O^2 = 2H^2O^2 + C^{38}H^{19}Az^3O^2.$$

L'opération s'exécute comme la préparation industrielle de la fuchsine.

La cuite est épuisée par de l'eau à 1,5 % d'acide chlorhydrique ; on précipite par le sel le liquide filtré : tandis que la chrysaniline reste dans les eaux mères il se précipite du chlorhydrate de p-rosaniline, avec un peu de violaniline. En reprenant par l'eau bouillante, les cristaux qui se déposent en premier lieu renferment presque toute la violaniline ; on précipite alors les eaux mères par le sel et l'on fait cristalliser à plusieurs reprises le précipité dans l'eau bouillante.

La base est mise en liberté en ajoutant de la soude en excès à la dissolution bouillante du chlorhydrate. Par le refroidissement, elle cristallise en aiguilles enchevêtrées.

Pour l'avoir absolument pure, il faut l'épuiser par la benzine, véhicule qui s'empare de toutes les traces d'impureté.

La p-rosaniline ressemble beaucoup à la rosaniline ordinaire, telle qu'elle a été décrite par Hofmann. Cependant elle en diffère par sa plus grande solubilité dans l'eau, et par une moindre solubilité dans l'éther.

Le *chlorhydrate* présente les plus grandes analogies avec la *fuchsine*. Il est

un peu moins soluble dans l'eau et donne en teinture des nuances plus jaunes que la fuchsine.

La *diazo-p-rosaniline* s'obtient à l'état de chlorure

$$C^{38}H^{15}Cl^{3}Az^{6}O^{2},$$

lorsqu'on fait réagir sur le p-rosaniline, en solution chlorhydrique, trois molécules de nitrite de sodium (Fischer).

Ajoute-t-on le liquide à une dissolution de chlorure d'or en excès, il se précipite des flocons jaunes, cristallins, ayant pour formule

$$C^{38}H^{15}Cl^{4}Az^{6}O^{2} + 3Au^{2}Cl^{3}.$$

Mais si l'on fait bouillir simplement le chlorure avec de l'eau, on obtient de l'aurine. Il se fait d'abord du trioxytriphénylcarbinol, composé qui se convertit en aurine par perte d'une molécule d'eau :

$$C^{38}H^{16}O^{8} = H^{2}O^{2} + C^{38}H^{14}O^{6}.$$

Fait-on bouillir le chlorure avec de l'alcool, on n'obtient pas le triphénylcarbinol, produit normal de la réaction, mais un corps analogue à l'aurine et une substance neutre, oxygénée (F.).

L'*hydrocyano-p-rosaniline*,

$$C^{40}H^{18}Az^{4},$$

se prépare en arrosant un sel de p-rosaniline avec de l'alcool et ajoutant 1/5 environs de cyanure de potassium ; on recueille le précipité cristallin sur un filtre, on le lave à l'alcool, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on le précipite à nouveau par l'ammoniaque :

$$C^{38}H^{19}Az^{3}O^{2} + C^{2}AzH = H^{2}O^{2} + C^{40}H^{18}Az^{4}.$$

La base libre, qui est peu soluble dans l'alcool chaud, cristallise en prismes. Elle se décompose à 160°, sans entrer en fusion.

Chauffé à 180°-190°, son chlorhydrate se dédouble en acide chlorhydrique, acide cyanhydrique et *p-fuchsine* :

$$C^{40}H^{18}Az^{4}.3HCl = C^{2}AzH + 2HCl + C^{38}H^{17}Az(HCl).$$

Lorsqu'on fait passer un courant prolongé d'acide nitreux dans le chlorhydrate, dissous dans l'alcool, il se dépose de fines aiguilles incolores, formées par le chlorure du dérivé diazoïque,

$$C^{2}Az.C^{2}(C^{12}H^{4}Az^{2}Cl)^{3} + 2H^{2}O^{2},$$

chlorure qui est décomposé par l'eau bouillante, avec formation d'hydrocyano-aurine, $C^{40}H^{15}AzO^{6}$.

ROSANILINE ORDINAIRE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{21}Az^3O^2 = C^2H^2(C^{38}H^{19}Az^3O^2)$.
Formules { Atom. . . $C^{20}H^{21}Az^3O = OH.C[(C^6H^4.AzH^2)^2.C^6H^3(AzH^2)CH^3]$.

La préparation et la purification de la rosaniline ordinaire se font comme pour la p-rosaniline. On oxyde par l'acide arsénique un mélange d'une molécule de p-toluidine et d'une molécule d'aniline.

Le *chlorhydrate* de la base constitue la presque totalité du produit commercial connu sous le nom de *fuchsine*.

Pratiquement, on mélange 100 parties d'aniline commerciale, d'une densité de 1,006 à 1,010 et bouillant de 183 à 205°, avec 140 parties d'acide arsénique. On chauffe le tout dans un appareil analogue à celui qui sert à fabriquer l'aniline ; on agite soigneusement et on recueille l'aniline qui distille, jusqu'à ce que le résidu ait pris un aspect métallique et soit devenu cassant. On lave le résidu à l'eau bouillante, additionnée de carbonate de soude, afin d'entraîner l'arséniate et l'arsénite de soude, tandis que l'arséniate de rosaniline impur reste sous forme de pâte. En faisant bouillir ce dernier sel avec du sel marin, dissous dans de l'acide chlorhydrique, il se fait du chlorhydrate de rosaniline, qui cristallise par le refroidissement.

Étant donné le chlorhydrate de rosaniline pur, on obtient facilement la base elle-même en ajoutant de la soude caustique à la dissolution bouillante du sel : la base se dépose en cristaux par le refroidissement.

La rosaniline pure est incolore ; elle se teinte en rose à l'air, en s'altérant. Elle est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau et dans l'éther. Chauffée graduellement, elle se détruit à 130°, en dégageant de l'aniline, sans perdre d'eau préalablement.

Les agents réducteurs lui enlèvent son oxygène et la transforment en leucaniline, $C^{40}H^{21}Az^3$.

C'est un alcali triammoniacal, une base triacide formant des sels cristallisables. Théoriquement, elle peut donc fournir trois séries de sels avec les acides monobasiques, mais les sels monoacides sont seuls stables : ils constituent les *fuchsines* du commerce.

Le *chlorhydrate de rosaniline* (*fuchsine*),

$$C^{40}H^{19}Az^3(HCl),$$

se combine à l'acide chlorhydrique pour former un sel

$$C^{40}H^{19}Az^3(HCl).2HCl,$$

qui cristallise facilement.

Le *nitrate* possède une teinte rouge particulière. C'est l'*azoléine* commerciale.

L'*acétate*,

$$C^{40}H^{19}Az^{3}(C^{4}H^{4}O^{4}),$$

est en magnifiques cristaux octaédriques, très solubles dans l'eau, etc.

Les sels de rosaniline teignent directement la soie et la laine.

D'après sa formule, et aussi son mode de formation, la rosaniline ordinaire est l'homologue supérieur de la p-rosaniline. Si on admet, avec les atomistes, que cette dernière est représentée par le schéma suivant :

il suffira de remplacer H par CH^3, le méthyle étant en position *ortho* par rapport à un groupe AzH^2. En d'autres termes, la rosaniline ordinaire aura pour formule atomique :

$$C^{20}H^{21}Az^{3}O = OH.C \begin{cases} C^{6}H^{4}.AzH^{2} \\ C^{6}H^{4}.AzH^{2} \\ C^{6}H^{3}(CH^{3}).AzH^{2} \end{cases}$$

La rosaniline ordinaire fournit d'ailleurs les mêmes dérivés que la p-rosaniline.

La *tétracétyrosaniline* se prépare en chauffant pendant 2 heures, à l'ébullition, 10 parties de rosaniline avec 50 parties d'anhydride acétique. Il se sépare une résine rougeâtre, qui durcit au contact de l'eau et qu'on lave pour enlever l'excès d'acide acétique. Ce corps, qui fond à 153-154°, n'a pas été obtenu à l'état cristallisé (Renouf).

La *diazorosaniline* a été étudiée par Caro et Wanklyn, puis par Graebe et Caro, qui ont découvert sa transformation en acide rosolique, sous l'influence de l'eau bouillante.

Le *chloraurate*, qu'on prépare comme le dérivé correspondant de la p-rosaniline, a pour formule

$$C^{40}H^{15}Az^{6}Cl^{5}.H^{2}O^{2} + 3Au^{2}Cl^{3}.$$

Le *chloroplatinate* paraît avoir pour formule, d'après Fischer,

$$2(C^{40}H^{15}Az^{6}Cl^{5} + H^{2}O^{2}).3Pt^{2}Cl^{4} + 6H^{2}O^{2}.$$

La *rosaniline tétrabromée*,

$$C^{40}H^{17}Br^{4}Az^{3}O^{2}\ (?).$$

se précipite lorsqu'on traite par le brome un sel de rosaniline. La base libre, qui est insoluble dans l'eau, est peu soluble dans l'alcool. Ses sels se dissolvent en violet dans l'alcool (Caro et Graebe).

L'*hydracyano-rosaniline*,

$$C^{2}Az(C^{40}H^{40}Az^{3}),$$

se prépare comme le dérivé correspondant de la p-rosaniline.

La base libre est une poudre cristalline, blanche, opaques et brillante. Sa solution alcoolique chaude la laisse déposer en petits cristaux, appartenant au système monoclinique. A la lumière, elle se colore en rose.

Le *chlorhydrate* est en cristaux volumineux, inaltérables à l'air, solubles dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est une masse résineuse.

Le *sulfate et l'oxalate* sont solubles. Ils cristallisent difficilement.

Le *picrate*, qu'on obtient avec une dissolution étendue de la base et du picrate de potassium, est un précipité floconneux qui s'agglutine par la chaleur (Müller).

La *naphtylrosaniline* se prépare en chauffant la rosaniline avec un excès de β-naphtylamine, en présence d'une petite quantité d'acide benzoïque. C'est une matière colorante bleue, qui teint en nuances plus rougeâtres que le bleu d'aniline (Meldola).

La *diphénylrosaniline* paraît prendre naissance lorsqu'on oxyde par l'acide arsénique un mélange de 1 molécule de p-toluidine et de 2 molécules de diphénylamine (M.).

La *dinitrophénylrosaniline* a été préparé par Nölting en chauffant à 180-200°, pendant 5 à 6 heures, 1 molécule de dinitrobenzine chlorée avec 1 molécule de rosaniline, en présence d'un peu d'acide acétique cristallisable. En épuisant la masse par l'eau et la benzine, le chlorhydrate de la nouvelle base reste comme résidu. Il donne des couleurs d'un rouge grenat, à teinte violette, résistant aux acides et à la lumière.

Le *chlorure de picryle* fournit une phénylrosaniline trinitrée; la *naphtaline chlorodinitrée*, une naphtylrosaniline dinitrée, qui donne en teinture des nuances violettes.

En faisant réagir l'eau en vase clos, à 170°, sur la rosaniline, Liebermann a obtenu une série de corps qui ne dérivent plus du triphénylméthane : la molécule se scinde et fournit des dérivés du benzophénone. Dans les différentes phases de la réaction, on obtient successivement :

Le *diamido-homobenzophénone*, fusible au-dessus de 220° ;

L'*oxyamido-homobenzophénone ;*

Le *dioxybenzophénone*, $C^{26}H^{10}O^{6}$.

Homologues de la rosaniline.

Il existe une série de rosanilines homologues, dont les termes supérieurs ont été étudiées par Rosenstiehl et Gerber. On a préparé jusqu'ici 9 rosanilines, dont 3 isomères et 6 homologues. La théorie en fait prévoir un nombre beaucoup plus considérable ; car, en se bornant aux seules amidométhylbenzines, on arrive à prévoir une trentaine de rosanilines isomères.

Par l'action des éthers simples de la série grasse sur la rosaniline, on obtient des homologues, qui sont des matières colorantes de plus en plus violettes. Les dérivés méthylés constituent les différentes marques du violet Hofmann. Par l'action de l'aniline au contraire, on obtient des dérivés phénylés qui sont finalement bleus, en passant par le violet rouge et le violet bleu. Le violet de Paris, obtenu par l'oxydation ménagée de la diméthylaniline, est un mélange de plusieurs dérivés méthylés de la p-rosaniline (Fischer et Kœrner).

1° *Rosaniline en* C^{42}.

Syn. : *Rouge de toluène.*

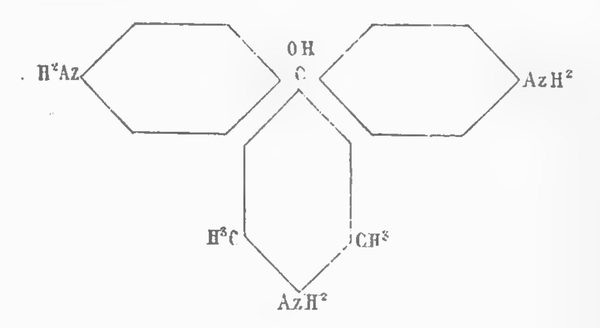
Il résulte de l'oxydation de 1 molécule de p-toluidine et de 2 molécules d'o-toluidine.

La leucaniline correspondante prend naissance lorsqu'on traite 1 molécule d'aldéhyde benzoïque p-nitrée par 2 molécules d'o-toluidine, en présence du chlorure de zinc ; puis, on réduit la base nitrée, ainsi obtenue, par le zinc et l'acide chlorhydrique. Cette leucaniline est en cristaux mamelonnés, fondant à 136-137°, peu solubles dans l'eau.

Les sels de rosaniline en C^{42} teignent les fibres animales en nuances plus violacées que la rosaniline ordinaire.

D'après son mode de formation, la base dérive du ditolylphénylméthane, carbure difficilement cristallisable, fusible à 33-35°, bouillant à 360-363°. Dans la théorie atomique, on la représente par le schéma suivant :

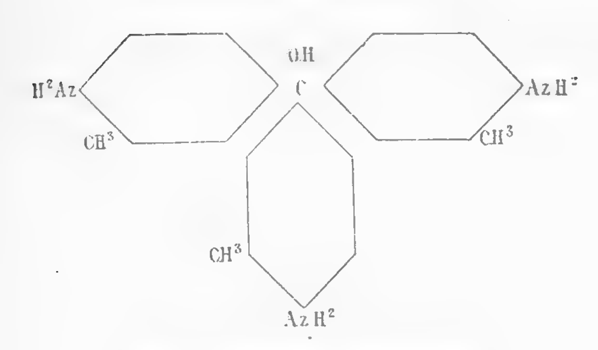
On obtient une rosaniline, isomérique avec la précédente, en oxydant un mélange de 1 molécule de mésidine et de 2 molécules d'aniline. On admet qu'elle renferme deux groupes *méthylés* dans le même noyau et on la représente par le schéma suivant :



2° Rosanilines en C^{44}.

On oxyde un mélange de 1 molécule d'α-m-xylène avec 2 molécules d'o-toluidine, ou encore, 1 molécule de mésidine avec 1 molécule d'o-toluidine et 1 molécule d'aniline :

Rosaniline dérivant de la mésidine.



Rosaniline dérivant de l'α-métaxylidine.

L'un des hydrocarbures correspondants, le tritolylméthane, cristallise en paillettes blanches, fusibles à 173°, bouillant à 377°.

3° *Rosanilines en C^{46}.*

Une rosaniline répondant à cette formule se prépare en oxydant un mélange de 1 molécule de mésidine et de 2 molécules d'o-toluidine. Elle donne en teinture des nuances très violacées. Comme on le voit, on peut préparer synthétiquement une foule de rosanilines homologues : plus on s'élève dans la série, plus les isoméries sont nombreuses. Mais ces corps ne présentent en réalité que peu d'intérêt, si ce n'est quelques relations au point de vue des teintes et des solubilités, qui paraissent varier suivant certaines règles déterminées.

C'est ainsi que les rosanilines substituées *dans le noyau*, comme les précédentes, donnent des nuances moins violacées que celles qui résultent de la substitution des mêmes radicaux alcooliques dans l'amidogène (AzH^2). Ainsi, la triméthylrosaniline, ou *violet Hofmann*, qui appartient au dernier groupe, est franchement violette, tandis que la nuance de la rosaniline ordinaire en C^{46} se rapproche de celle de la fuchsine ordinaire.

La solution des *fuchsines* dans l'eau (chlorhydrates) va en augmentant, à mesure qu'on s'élève dans la série, comme l'indique le tableau ci-dessous :

		Par litre à la température ordinaire en grammes.
Fuchsine en	C^{38}	1,92
—	C^{40}	2,65
—	C^{42}	5,55
—	C^{44}	17,35

Inversement, la solubilité des bases libres va en décroissant avec l'augmentation du poids moléculaire et leur tendance à la cristallisation diminue; mais la solubilité dans l'éther suit une marche inverse :

	Par litre.
Rosaniline en C^{38}	0,044
— C^{40}	0,330
— C^{42}	0,840
— C^{44}	0,875

IV. Triamidodiphényltolylméthane.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{21}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{20}H^{21}Az^{3} = (AzH^{2}.C^{6}H^{4})^{2}.CH[C^{6}H^{3}(AzH^{2}).CH^{3}]$.

Syn. : *Leucaniline.*

Ce corps se prépare exactement comme la p-leucaniline, c'est-à-dire en enlevant deux équivalents d'oxygène, par les agents réducteurs, à la rosaniline ordinaire, $C^{40}H^{21}Az^{3}O^{2}$. Elle prend naissance, en petite quantité, dans la préparation de la fuchsine, à laquelle elle communique une teinte jaune. Elle fond à 139-141°.

Le *dérivé triacétylé*,

$$(C^{4}H^{2}O^{2})^{3}.C^{40}H^{21}Az^{2},$$

a été préparé par Renouf, au moyen de la base et de l'anhydride acétique. On fait bouillir pendant 1 heure dans un appareil à reflux, et l'on verse dans l'eau le produit de la réaction. Il se précipite un corps résineux, rougeâtre, qui cristallise dans l'acide acétique en magnifiques aiguilles groupées, fusibles à 168°.

La triacétyl-leucaniline se transforme aisément en tétracétylrosaniline, par oxydation au moyen du dichromate de potassium et de l'acide acétique.

La *diazoleucaniline* prend naissance lorsqu'on fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution de chlorhydrate de leucaniline. Le liquide devient successivement vert foncé, puis rouge clair ; en y ajoutant de l'alcool et de l'éther, il se précipite une masse gommeuse représentant le chlorure du dérivé diazoïque.

Le *chloraurate* a pour formule

$$C^{40}H^{15}Az^{6}Cl^{3}.3Au^{2}Cl^{3} + H^{2}O^{2}.$$

Le *sulfate*, traité par l'alcool bouillant, engendre le carbure générateur, le *tolyldiphénylméthane*, fusible à 59-60°.

V. Base de Wichelhaus.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{29}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{24}H^{29}Az^{3}$.

Wichelhaus a obtenu une matière colorante en traitant la diméthylaniline

par le chloranile ou le tri et tétrachloroquinon. L'auteur avait d'abord attribué pour composition à la leucobase, qui en dérive par réduction, la formule $C^{32}H^{20}Az^{2}$; mais c'est vraisemblablement une base triazotée, car la matière colorante constitue une partie du violet méthylé $C^{48}H^{29}Az^{3}O^{2}$.

En dissolvant ce dernier dans l'acide sulfurique étendu, versant la solution dans un alcali, et répétant plusieurs fois ce traitement, épuisant le produit par la ligroïne bouillante, on obtient avec 30 parties de violet : 8 parties d'une base cristalline, 22 parties d'une poudre brune, les deux produits teignant la soie comme le violet méthylé lui-même.

La base cristalline fond à 190°, et est identique avec la matière colorante qui dérive de la diméthylaniline. Elle est en petits prismes incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

La poudre rouge-brun est insoluble dans l'éther; elle fond à 130°. La base qui en dérive par réduction est en petits cristaux prismatiques, grisâtres, fusibles à 155°.

La base cristalline fournit par réduction *la base de Wichelhaus*, identique d'ailleurs avec celle qui dérive du chloranile.

La réduction se fait avec une solution alcoolique, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. On extrait la leucobase en agitant avec de l'éther la solution alcaline; on l'obtient tout à fait incolore en la redissolvant dans l'éther et en la faisant cristalliser en dernier lieu dans l'alcool.

Elle est en lamelles brillantes, fusibles à 176°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine et le chloroforme.

Le *chlorhydrate*, préparé en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée de la base, est en cristaux incolores, déliquescents, se colorant en bleu à la chaleur du bain-marie.

L'*iodométhylate* se prépare avec la base et l'iodure de méthyle ; la réaction se fait à la température ordinaire. On l'obtient cristallisé dans l'alcool absolu. Il est très soluble dans l'eau.

Traité par l'oxyde d'argent humide, il fournit un liquide très alcalin, attirant l'acide carbonique de l'air.

L'iodure d'éthyle se comporte comme l'iodure de méthyle.

L'histoire de tous ces composés est encore incomplète, et leurs formules seront peut-être encore modifiées.

XII

BASES $C^{2n}H^{2n-21}Az^{3}$.

I. Phénylamidoazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{15}Az^{3}$. / Atom. . . $C^{18}H^{15}Az^{3}$. }

(Voyez : *Matières colorantes dérivées des azodiamines.*)

II. Bases $C^{38}H^{17}Az^3$.

TRIPHÉNYLGUANIDINES.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{17}Az^3$.
Atom. . . $C^{19}H^{17}Az^3 = CH^2(C^6H^5)^3Az^3$.

α-triphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $(C^{12}H^4)^3(C^2H^5Az^3)$.
Atom. . . $AzC^6H^5.C(AzH.C^6H^5)^2$.

Elle a été préparée en 1868, par Merz et Weith, en chauffant à 150-200° un mélange de cuivre et de thiocarbanilide :

$$3C^2S^2(C^{12}H^6Az)^2 = C^2S^4 + H^2S^2 + 2C^{38}H^{17}Az^3.$$

Hofmann l'a obtenue au moyen de l'iode et d'une solution alcoolique de thiocarbanilide, ou même avec une solution alcoolique d'aniline.

$$C^2S^2(C^{12}H^6Az^2)^2 + C^{12}H^7Az + I^2 = 2HI + S^2 + C^{38}H^{16}Az^3.$$

L'alcool, saturé d'acide azoteux, agit comme l'iode.

On l'obtient d'ailleurs directement en faisant réagir l'aniline sur le thiocarbonilide (H) :

$$C^2S^2(C^{12}H^6Az)^2 + C^{12}H^7Az = H^2S^2 + C^{38}H^{17}Az^3 ;$$

ou même en chauffant le thiocarbanilide seul (W. et M).

Lorsqu'on fait fondre le thiocarbanilide avec du chlorure de plomb, il se forme du chlorhydrate de triphénylguanidine (Merz); il en est de même avec le sublimé (Buff). Enfin, on peut aussi faire réagir le perchlorure de phosphore sur l'aniline et le carbanilide, etc.

Pour la préparer, on dissout des quantités équimoléculaires d'aniline et de thiocarbanilide dans l'alcool et on fait bouillir le soluté avec de l'oxyde de plomb ; on enlève le plomb dissous à l'état de sulfure et on précipite par l'eau (H).

La triphénylguanidine cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques, fusibles à 143°. Elle est insoluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante n'en prend que des traces ; elle se dissout dans 22 partie d'alcool absolu, à la température de zéro (M. et W.) A la distillation, elle se dédouble en carbodiphénylimide et aniline ; dans un courant d'acide carbonique, on obtient du carbanilide (M. et W.).

Une lessive concentrée de potasse la dédouble en acide carbonique et aniline :

$$C^{38}H^{17}Az^{3} + 2H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + 3C^{12}H^{7}Az.$$

L'acide agit d'une manière analogue, à une température élevée.

A 140°, le sulfure de carbone engendre du phénylsénevol et du thiocarbanilide (Hobrecker),

$$C^{38}H^{17}Az^{3} + C^{2}S^{4} = C^{2}S^{2}(C^{12}H^{6}Az)^{2} + C^{12}H^{4}(C^{2}AzS.SH).$$

Avec l'acide sulfhydrique, à 170°, il y a formation d'aniline et de thiocarbanilide :

$$C^{38}H^{17}Az^{3} + H^{2}S^{2} = C^{2}S^{2}(C^{12}H^{6}Az)^{2} + C^{12}H^{7}Az.$$

Le *chlorhydrate de triphénylguanidine*,

$$C^{38}H^{17}Az^{3}.HCl + H^{2}O^{2},$$

est moins soluble dans l'eau : 1 partie de sel anhydre exige 51 parties d'eau à zéro pour se dissoudre. Il fond à 241-242°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{38}H^{12}Az^{3}.HCl,PtCl^{2},$$

exige 1100 parties d'eau à zéro pour se dissoudre.

L'*azotate*,

$$C^{38}H^{17}Az^{3}.AgO^{6}H,$$

se dissout dans 300 parties d'eau à zéro. Il cristallise en lamelles.

Le *sulfate* a pour formule

$$C^{32}H^{17}Az^{3}.S^{8}H^{8}O^{8}.$$

L'*acétate*,

$$C^{38}H^{17}Az^{3}.C^{4}H^{4}O^{4},$$

perd son acide à la température de 300°.

Le *dioxalate*,

$$C^{38}H^{17}Az^{3}.C^{4}H^{2}O^{8},$$

cristallise en lamelles peu solubles.

La *tri-p-chlorotriphénylguanidine*,

$$C^{38}H^{14}Cl^{3}Az^{3},$$

en atomes,

$$C^{19}H^{14}Cl^{3}Az^{3} = C^{6}H^{4}Cl.Az.C(AzH.C^{6}H^{4}Cl)^{2},$$

s'obtient en attaquant par l'iode une solution alcoolique de di-p-chlorothiocarbanilide (Beilstein et Kurbatow).

Elle cristallise dans le sulfure de carbone en fines aiguilles, solubles dans l'eau.

L'*iodhydrate*,

$$C^{38}H^{14}Cl^{3}Az^{3}.HI,$$

cristallise dans l'alcool en lamelles qui fondent sans décomposition à 255°.

On a préparé un *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{14}Cl^{3}Az^{3}.HCl\ ;$$

et un *sulfate*,

$$(C^{38}H^{14}Cl^{3}Az^{3})^{2}.S^{2}H^{2}O^{8}.$$

La *tri-p-iodotriphénylguanidine*,

$$C^{38}H^{14}I^{3}Az^{3},$$

se prépare avec le di-p-iodothiocarbanilide et l'iode (Losanitsch).

Le *dérivé nitré*,

$$C^{38}H^{16}(AzO^{4})Az^{3},$$

résulte de l'action de l'aniline et de l'oxyde de plomb sur le m-nitrodiphénylthiocarbanilide (Brückner). C'est une poudre jaune, cristalline, dont le chloroplatinate a pour formule :

$$C^{38}H^{16}(AzO^{4})Az^{3}.HCl.PtCl^{2}.$$

La *diacétyl-triphénylguanidine*,

$$C^{46}H^{21}Az^{3}O^{4},$$

en atomes,

$$C^{15}H^{21}Az^{3}O^{2} = C^{6}H^{5}Az.(Az.C^{6}H^{5}.C^{2}H^{3}O)^{2},$$

se prépare avec l'anhydride acétique (Creath).

Cristaux fusibles à 131°, que l'acide chlorhydrique dédouble à l'ébullition en acide acétique et triphénylguanidine.

Le *cyanide*,

$$C^{4}Az^{2}(C^{38}H^{17}Az^{3},$$

en atomes,

$$C^{19}H^{17}Az^{3}(CAz)^{2} = Az(C^{2}H^{5}).C\begin{array}{l}\diagup Az(C^{6}H^{5}).C.AzH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \diagdown Az(C^{6}H^{5}).C.AzH,\end{array}$$

se prépare en faisant passer un courant de cyanogène dans une solution alcoolique de triphénylguanidine (Hofmann).

Corps cristallisable, que l'acide chlorhydrique décompose en ammoniaque et *oxalyl-triphénylguanidine*, $C^{42}H^{15}Az^{3}O^{4}$, en atomes :

$$C^{21}H^{15}Az^{3}O^{2} = C^{6}H^{5}.Az.C(Az^{2}.[C^{6}H^{5}]^{2}.C^{2}O^{2}).$$

Ce dernier, bouilli à son tour avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, se dédouble en aniline et acide diphénylparabanique :

$$C^{42}H^{15}Az^{3}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{7}Az + C^{30}H^{10}Az^{2}O^{6}.$$

β-*triphénylguanidine.*

Formules { Équiv. . . $(C^{12}H^{4})^{3}(C^{2}H^{5}Az^{3})$.
Atom. . . $AzH.C(AzH.C^{6}H^{5}).Az(C^{6}H^{5})^{2}$.

Syn. : *Triphénylguanidine dissymétrique.*

Weith et Schröder la préparent en chauffant au bain de sable le chlorhydrate de diphénylamine avec le cyanilide, $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2}Az^{2})$:

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2}Az^{2}) + (C^{6}H^{4})^{2}AzH^{3} = (C^{6}H^{4})^{3}(C^{2}H^{5}Az^{3}).$$

La réaction, qui commence au-dessus de 100°, est terminée à 125°. On dissout la masse résinoïde dans l'eau bouillante et on précipite la base par la soude; on la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

La β-triphénylguanidine cristallise en tablettes régulières, fusibles à 131°, volumineuses. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans la benzine et dans la ligroïne.

Le sulfure de carbone, en réagissant sur elle, devrait engendrer la triphénylsulfurée, mais on n'obtient que de la diphénylamine et de l'isosulfocyanate de phényle, qui représentent ses produits de décomposition.

Le *chlorhydrate de β-triphénylguanidine*,

$$C^{38}H^{15}Az^{3}.HCl + H^{2}O^{2},$$

est en tables incolores ou en prismes, qui perdent à 110-120° leur eau de cristallisation. Il est beaucoup plus soluble que son isomère α, car 100 parties à 23° en dissolvent 28p,4. La réaction est légèrement alcaline.

Le *chloroplatinate* est un précipité jaune clair, floconneux.

L'acide sulfurique concentré dissout la base. Si on chauffe, le soluté prend une belle couleur violette.

Le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique donnent à l'ébullition une solution claire, ce qui n'a pas lieu avec l'isomère α, qui fournit un précipité floconneux violet.

L'azotite de potassium est sans action sur une solution étendue de chlorhydrate.

Le chlore gazeux donne lieu à un dépôt blanc, floconneux.

L'acide chlorhydrique concentré, ainsi que la potasse, dédoublent la base avec fixation d'eau :

$$C^{38}H^{17}Az^{3} + H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + (C^{12}H^{4})^{2}AzH^{3} + C^{12}H^{7}Az.$$

Isotriphénylguanidine.

On prend pour point de départ le chlorure d'isocyano-phényle, qu'on prépare en faisant passer à froid un courant lent de chlore dans une solution chloroformique d'essence de moutarde phénylique :

$$C^{14}H^{5}AzS^{2} + 2Cl^{2} = Cl^{2}S^{2} + C^{14}H^{5}AzCl^{2}.$$

Ce chlorure est vivement attaqué par l'aniline, avec formation d'une matière résinoïde, qui cristallise dans l'alcool en lamelles incolores. C'est un *chlorhydrate* fusible à 207°, isomérique avec les chlorhydrates α et β (Sell et Zierold).

La *tribromo-isotriphénylguanidine*, $C^{38}H^{14}Br^{3}Az^{3}$, a été préparée par Dennstedt en faisant réagir le chlorure d'isocyanomonobromophényle sur la parabromaniline. On obtient ainsi un chlorhydrate, qui fournit une base libre incristallisable.

Le *chloroplatinate*, au contraire, est un beau sel cristallisé.

III. Diphénylamidobenzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{17}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{19}H^{17}Az^{3}$.

(Voyez : *Bases* $C^{2n}H^{2n-6}Az^{2}$.)

IV. Mauvaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{17}Az^{3} + aq.$
Atom. . . $C^{19}H^{17}Az^{3} + {}^{1}/_{2}H^{2}O$.

Base trouvée par Girard et de Laire dans les résidus de la fabrication de la rosaniline. Elle résulte de l'union de deux molécules d'aniline, avec une seule molécule de toluidine :

$$2C^{12}H^{7}Az + C^{14}H^{9}Az = 3H^{2} + C^{38}H^{17}Az^{3}.$$

On oxyde un tel mélange par l'acide arsénieux.

A cet effet, on fait réagir 100 parties du mélange sur 115 parties d'acide arsénieux sec, 164 parties d'une solution renfermant 70 % d'acide anhydre ; on chauffe 4 à 5 heures à 170° et on traite par l'eau bouillante, qui dissout les arséniates de rosaniline et de chrysotoluidine, tandis que celui de mauvaniline reste dans le résidu insoluble. On le purifie en le faisant bouillir avec une lessive étendue de soude caustique ; on épuise la base libre par l'acide chlorhydrique chaud et on précipite le soluté de chlorhydrate par le sel marin. On répète deux ou trois fois le même traitement.

La mauvaniline retient énergiquement, en cristallisant, une certaine quantité d'eau. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Ses sels, qui sont solubles dans l'eau, se déposent avec l'aspect brillant des sels de rosaniline.

Chauffée avec de l'aniline, elle dégage de l'ammoniaque et donne une mauvaniline phénylée, dont les solutions alcooliques sont d'un bleu violet.

Elle s'unit aux iodures alcooliques, pour engendrer des dérivés méthylés, éthylés, etc.

La *base éthylée* se prépare en chauffant parties égales de mauvaniline, de soude et d'iodure d'éthyle, avec 10 parties d'alcool, dans un réfrigérant ascendant. On la fait bouillir avec une lessive de soude pour enlever toute trace d'iode et on la combine aux acides pour former des sels cristallisés.

V. Bases $C^{40}H^{19}Az^{3}$.

1° ACÉTYLENTRIPHÉNYLTRIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{19}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{20}H^{19}Az^{3} = C^{2}H^{2}(Az.C^{6}H^{5})^{3}.H^{2}$.

(Voyez : *Triphénylamine.*)

2° DIPHÉNYLTOLYLGUANIDINE.

(Voyez : *P-tolyltriamines.*)

VI. Bases $C^{42}H^{21}Az^{3}$.

1° TRITOLUYLÈNE-TRIAMINE.

Formules { Equiv. . $C^{42}H^{21}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{21}H^{21}Az^{3} = (C^{7}H^{6})^{3}Az^{3}H^{3}$ (?).

Ce dérivé, qui paraît être un polymère de l'azotoluène, $n(C^{14}H^{7}Az)$, est un pro-

duit d'oxydation de la p-toluidine, à l'état de sulfate, à l'aide d'un mélange de potasse caustique et de ferricyanure de potassium. Il se fait deux substances, savoir : du p-azotoluène fusible à 144°, et un corps cristallin, plus abondant, d'un rouge vif, fondant à 244-245°.

Cette base est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le pétrole et dans l'alcool, aisément dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme.

L'acide nitrique fumant la transforme en dérivés nitrés.

Le sulfure d'ammonium, en vase clos, donne un hydrodérivé fusible, à 171-172°, paraissant avoir pour formule

$$C^{28}H^{16}Az^{2}.$$

Cette nouvelle substance diffère par plusieurs caractères des composés correspondants de l'ortho et du p-azoto-toluène. C'est ainsi qu'elle se dissout dans les acides, d'où elle est précipitée par l'eau sans altération. Elle donne avec l'acide oxalique une combinaison ayant pour formule,

$$2(C^{28}H^{16}Az^{2}).C^{4}H^{2}O^{8}+H^{2}O^{2}.$$

Avec le chlorure d'acétyle, on obtient la combinaison

$$2C^{4}H^{2}O^{2}.(C^{28}H^{16}A^{2}).$$

L'étude de tous ces composés, décrits par Barsilowsky, est encore incomplète.

2° CHRYSOTOLUIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{21}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{21}H^{21}Az^{3}$.

Elle a été retirée des résidus de la fabrication de la rosaniline par Girard et de Laire, où elle se trouve en compagnie de la mauvaniline et de la violaniline. Elle résulte sans doute de l'union de trois molécules de toluidine :

$$3C^{14}H^{9}Az = 3H^{2} + C^{42}H^{21}Az^{3}.$$

A l'éthylation, elle donne de belles matières colorantes d'une nuance *aurore*. Traitée par l'aniline, elle produit des nuances *marron*.

3° PHÉNYLDITOLYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{21}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{21}H^{21}Az^{3}$.

(Voyez : *P-tolyltriamines*.)

VII. Tritolylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{23}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{22}H^{23}Az^{3} = Az(C^{7}H^{7}).C(AzH.C^{7}H^{7})^{2}$.

(Voyez : *P-tolyltriamines.*)

VIII. Triéthylentritolyltriamine.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{33}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{27}H^{33}Az^{3} = Az^{3}(C^{7}H^{7})^{3}(C^{2}H^{4})^{3}$.

Elle prend naissance, en même temps que l'éthylène-ditolyldiamine, lorsqu'on chauffe à 150° la toluidine avec le bromure d'éthylène.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 186°, assez peu solubles dans l'alcool.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles, qui fondent à 190° (Gretillat).

XIII

BASES $C^{2n}H^{2n-23}Az^{3}$.

I. Base $C^{40}H^{17}Az^{3}O^{2}$

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{17}Az^{3}O^{2}$.
Atom. . $C^{20}H^{17}Az^{3}O = AzH(C^{6}H^{5}).CO.C(Az.C^{6}H^{5}).AzH(C^{6}H^{5})$.

Amidine obtenue par Klinger en étudiant l'action du perchlorure de phosphore sur le phényloxamate d'éthyle.

Elle cristallise dans la benzine en tablettes qui fondent à 234-235° ; elle est assez soluble dans l'alcool et dans la benzine. Bouillie avec de l'eau ou de l'alcool, elle se dédouble en aniline et en oxanilide :

$$C^{40}H^{17}Az^{3}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{7}Az + C^{4}O^{4}(C^{12}H^{6}Az)^{2}.$$

II. Base $C^{46}H^{23}Az^{3}$.

(Voyez : *Derivés ammoniacaux de l'essence d'amandes amères.*)

VALÉRYLIDÈNE-ROSANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{50}H^{27}Az^3 = C^{10}H^8(C^{40}H^{19}Az^3)$.
Atom. . . $C^{25}H^{27}Az^3 = C^{20}H^{17}Az^3(C^5H^{10})$.

Base obtenue par Schiff en faisant réagir l'aldéhyde valérique sur la rosaniline. Elle donne avec l'iodure d'éthyle un dérivé monoéthylé.

ŒNANTHYLIDÈNE-ROSANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{31}Az^3 = C^{14}H^{12}(C^{40}H^{19}Az^3)$.
Atom. . . $C^{27}H^{31}Az^3 = C^{20}H^{17}Az^3(C^7H^{14})$.

Obtenue par Schiff avec l'œnanthol.

Le *chloroplatinate* est un corps jaune, qui a pour formule

$$C^{54}H^{31}Az^3.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

XIV

Bases $C^{2n}H^{2n-25}Az^3$.

1° AMIDO-AZONAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{15}Az^3$.
Atom. . . $C^{20}H^{15}Az^3 = AzH^2.C^{10}H^6.Az^2.C^{10}H^7$.

Syn. : *Amidodinaphtylamide.*

(Voyez : *Diazodérivés de la naphtaline.*)

2° DINAPHTYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{27}Az^3$.
Atom. . . $C^{21}H^{27}Az^3$.

Syn. : *Ménaphtylamine.*

Base préparée par Perkin au moyen du chlorure de cyanogène et de l'α-naphtylamine.

Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 200°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Elle forme avec les acides des sels amorphes, peu solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{42}H^{27}Az^{3}.HCl,$$

est amorphe, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{42}H^{17}Az^{3}.HCl.PtCl^{2},$$

est un sel jaune, soluble dans l'alcool (Perkin).

Le *cyanide*,

$$C^{4}Az^{2}(C^{42}H^{17}Az^{3}),$$

se prépare en attaquant la base, en présence de l'éther, par le cyanogène.

Poudre cristalline jaune, très soluble dans les acides, dont la dissolution alcoolique est transformée par l'acide chlorhydrique en *ménaphtoxymide :*

$$C^{46}H^{15}Az^{5} + 2H^{2}O^{2} = 2AzH^{3} + C^{46}H^{13}Az^{3}O^{4}.$$

3° CHRYSANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{15}Az^{3} = C^{12}H^{4}[C^{26}H^{7}(AzH^{2})^{2}Az]$.
Atom. . . $C^{20}H^{15}Az^{3} = C^{20}H^{11}(AzH^{2})^{2}Az$.

Syn. : *Jaune d'aniline, — p-diamidophénylaniline ;*

Cette base, qui a été découverte par Nicholson, étudiée ensuite par Hofmann, puis plus récemment par Fischer et Kœrner, se retire des eaux mères acides de la fuchsine. Ces eaux concentrées sont traitées par une solution de nitrate de potassium, réactif qui détermine la formation d'un précipité abondant de nitrate de chrysaniline, sel à peine soluble dans l'eau. On retire aussi la base des résidus de la fabrication du rouge d'aniline, en les soumettant à l'action d'un courant de vapeur d'eau, puis en opérant comme précédemment.

La chrysaniline ne diffère que par quatre équivalents d'hydrogène de la rosaniline. On a donc les rapports suivants :

Chrysaniline.	$C^{40}H^{15}Az^{3}$.
Rosaniline.	$C^{40}H^{19}Az^{3}$.
Leucaniline	$C^{40}H^{21}Az^{3}$.

C'est une base énergique, douée d'un grand pouvoir colorant : elle teint en jaune très brillant la laine, la soie et le coton aminalisé.

Ses sels sont bien cristallisés.

L'insolubilité du *nitrate* est telle, qu'on a proposé la chrysaniline comme

réactif de l'acide azotique : un gramme de nitrate de potassium, par litre, donne un précipité avec un sel de chrysaniline.

On connaît deux nitrates, ayant pour formules,

$$C^{40}H^{15}Az^{3}.AzO^{6}H, \text{ et } C^{40}H^{15}Az^{3}.2AzO^{6}H.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{15}Az^{3}.2HCl,$$

est en écailles cristallines, écarlates, très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Chauffé pendant plusieurs jours à 160-180°, il perd de l'acide chlorhydrique et se transforme en sel monoacide.

Le *sulfate* est un sel très soluble.

Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin, écarlate, formé d'un mélange de sels mono et dichloro-platiniques.

Le *picrate*,

$$C^{40}H^{15}Az^{3}.2C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2} + H^{2}O^{2},$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges, retenant une molécule d'eau à 100° et devenant anhydre à 110° (Hofmann).

Triméthylchrysaniline.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{46}H^{21}Az^{3} = (C^{2}H^{2})^{3}.C^{40}H^{15}Az^{3}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{23}H^{21}Az^{3} = C^{20}H^{12}(CH^{3})^{3}Az^{3}. \end{array} \right.$$

On chauffe au bain-marie, pendant 5 à 6 heures, une molécule de chrysaniline dissoute dans l'alcool méthylique, avec 4 molécules d'iodure de méthyle. Il se fait, par le refroidissement, une abondante cristallisation d'aiguilles, qu'on purifie par des lavages à l'alcool bouillant, puis par cristallisation dans l'eau bouillante. Séchés à 100°, ces cristaux, qui sont insolubles dans l'alcool, ont pour formule

$$C^{46}H^{21}Az^{3}.AHI.$$

Leur couleur est intermédiaire entre le jaune orange et le rouge chamois. Leur solution teint la soie et la laine en orange foncé, tirant sur le cramoisi.

La solution aqueuse bouillante devient jaune clair sous l'influence d'un excès d'ammoniaque, par suite de la formation d'un *monoiodhydrate*,

$$C^{46}H^{21}Az^{3}.HI,$$

qui se dépose pas le refroidissement en aiguilles feutrées, jaunes.

Traités par le chlorure d'argent, ces iodhydrates fournissent des *chlorhydrates;* ceux-ci additionnés de chlorure platinique, engendrent de belles aiguilles feutrées de chloroplatinate,

$$C^{46}H^{25}Az^{3}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Mise en liberté par l'action de l'oxyde d'argent sur l'un des sels qui précèdent, la base se présente sous forme d'une poudre brune, non cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcoool.

Le *chlorhydrate* et le *bromhydrate* de *triméthylchrysaniline* sont très solubles.

L'*azotate* et le *picrate* sont des sels très peu solubles, bien cristallisés.

Triéthylchrysaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{52}H^{27}Az^{3} = (C^{4}H^{4})^{3}.C^{40}H^{15}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{26}H^{27}Az^{3} = C^{20}H^{12}(C^{2}H^{5})^{3}Az^{3}$.

Le *diiodhydrate de triéthylchrysaniline,*

$$C^{52}H^{27}Az^{3}.2HI,$$

se prépare comme le dérivé méthylé. Il renferme 3 équivalents d'eau, lorsqu'il est séché dans le vide, et il devient anhydre à 100°.

Le *chloroplatinate,*

$$C^{52}H^{27}Az^{3}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

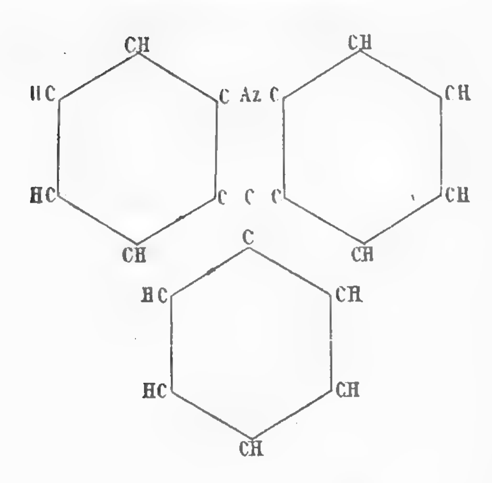
cristallise en aiguilles.

Hofmann a aussi préparé l'*iodhydrate de triamylchrysaniline.*

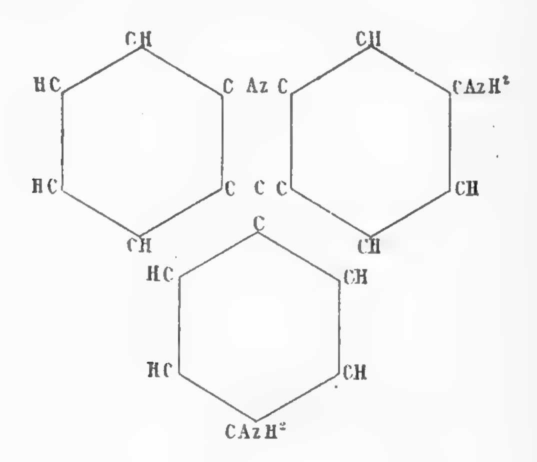
Chauffée avec de l'aniline et de l'acide acétique en excès, la chrysaniline dégage de l'ammoniaque et fournit une solution brune qui, traitée par un alcali et ensuite par un courant de vapeur d'eau pour enlever l'aniline libre, donne par l'acide chlorhydrique des tables brunes, quadrangulaires (Hofmann).

Jusque dans ces dernières années, on a donné à la chrysaniline la formule $C^{38}H^{17}Az^{3}$, mais les derniers travaux de Fischer et Kœrner conduisent à la formule $C^{38}H^{15}Az^{3}$.

En effet, traitée par l'acide nitreux, la chrysaniline se transforme en un dérivé diazoïque, que l'alcool change en phénylacridine. Or, cette dernière, d'après Bernthsen et Bender, a pour formule $C^{38}H^{13}Az$, en atomes $C^{19}H^{13}Az$, formule qu'on représente par le schéma suivant :



D'autre part, la chrysaniline pourrait être dérivée de l'o-di-paratriamidotriphénylméthane, on est conduit à l'envisager comme un corps qui renferme deux groupes amidogènes en position *para*, vis-à-vis du carbone qui est en dehors du noyau. En d'autres termes, la chrysaniline est la *p-diamidophénylacridine* et on peut la représenter par le schéma suivant :



On peut admettre que, dans la fabrication de la fuchsine, la chrysaniline se forme aux dépens de 1 molécule d'o-toluidine et 2 molécules d'aniline ; il y aurait d'abord production d'o-para-triamidotriphénylméthane :

$$C^{14}H^{9}Az + 2C^{12}H^{7}Az + 2O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{38}H^{19}Az^{3};$$

corps qui se transforme en chrysaniline par une oxydation ultérieure :

$$C^{38}H^{19}Az^{3} + 2O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{38}H^{15}Az^{3}.$$

La *phosphine commerciale* (nitrate de chrysaniline) s'obtient en effet, comme produit secondaire de la fabrication de la fuchsine, soit par le procédé à l'acide arsénique, soit par la méthode Coupier ; dans ce dernier cas, on en obtient davantage, mais sans pouvoir faire de la chrysaniline le produit principal de la réaction.

XV

Bases $C^{2n}H^{2n-27}Az^3$.

1° DIPHÉNYLNAPHTYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{19}Az^3 = (C^{12}H^4)^2.C^{20}H^6(C^2H^5Az^3)$.
Atom. . . $C^{23}H^{19}Az^3 = CH^3.H^2(C^{10}H^7)(C^6H^5)^2$.

On chauffe une molécule de sulfocarbanilide avec une molécule de naphtylamine en solution alcoolique et de l'oxyde de plomb ; on filtre, on chasse l'alcool et on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique étendu ; par une addition d'acide chlorhydrique concentré, il se dépose du chlorhydrate de diphénylnaphtylguanidine.

La base libre est en croûtes cristallines, fusibles à 155°.

Le *chlorhydrate* et le *chloroplatinate* sont cristallisés.

L'*azotate* est peu soluble dans l'eau (Tiemann).

2° PHÉNYLTOLYLNAPHTYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{21}Az^3 = C^{12}H^4.C^{14}H^6.C^{20}H^6(C^2H^5Az^3)$.
Atom. . . $C^{24}H^{21}Az^3 = CH^3.H^2(C^6H^5)(C^6H^4.CH^3)(C^{10}H^7)$.

Traité par l'oxyde de plomb, en présence de la naphtylamine, le phényltolylsulfocarbamide fournit, après l'évaporation de l'alcool qui sert de dissolvant, une masse résineuse qui se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant.

Le chlorhydrate, qui cristallise par le refroidissement, donne une base libre, résineuse, cassante, fusible à 60°.

Le *chloroplatinate* et l'*azotate* sont des sels cristallins, peu solubles (Tiemann).

XVI

Bases $C^{2n}H^{2n-29}Az^3$.

1° TÉTRAPHÉNYLGUANIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{50}H^{21}Az^3 = (C^{12}H^4)^4(C^2H^5Az^3)$.
Atom. . . $C^{25}H^{21}Az^3 = AzH.C[Az(C^6H^5)^2]^2$.

Syn. : *Base α*.

Le chlorure de cyanogène n'agit pas à froid sur une solution benzinique de diphénylamine, mais il est absorbé énergiquement par cette base fondue ; la masse se colore en violet, puis en bleu, et il se produit un sublimé plumeux. Si la température ne dépasse pas 150-170°, il se fait du chlorhydrate de tétraphénylguanidine. A une température plus élevée, ce sel est mélangé de diphénylcyanimide.

Pour isoler la base, on dissout le produit de la réaction dans de l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, et on étend de beaucoup d'eau pour précipiter la diphénylamine non attaquée.

La solution est-elle filtrée et fortement concentrée, il se dépose par le refroidissement des cristaux qu'on décompose par la soude pour mettre la base en liberté; celle-ci est purifiée par plusieurs cristallisations dans la ligroïne (Weith).

La tétraphénylguanidine est en cristaux octaédriques, incolores, très brillants, appartenant au système orthorhombique. Elle fond à 130-131°; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Les alcalis la séparent de ses sels sous forme d'un précipité volumineux, blanc, amorphe, qui se contracte considérablement par la dessiccation.

Sa formation, au moyen du chlorure de cyanogène sur la diphénylamide, a lieu sans doute en deux phases :

1° Il se produit d'abord du diphénylcyanamide :

$$C^2AzCl + (C^{12}H^4)^2AzH^3 = HCl + (C^{12}H^4)^2(C^2H^2Az^2).$$

2° Le diphénylcyanamide réagit sur une autre molécule de diphénylamine :

$$(C^{12}H^4)^2\,AzH^3 + (C^{12}H^4)^2(C^2H^2Az^2) = (C^{12}A^4)^4(C^2H^5Az^3).$$

Le *chlorhydrate de tétraphénylguanidine*,

$$C^{50}H^{21}Az^3.HCl,$$

se sépare, par concentration à chaud, sous forme d'un liquide huileux, qui se

concrète peu à peu en une masse cristalline, ayant l'aspect du nitre. Conservés dans leur eau mère, ces cristaux se transforment en grandes tables brillantes, qui paraissent orthorhombiques. Ils renferment 5 molécules d'eau, qui s'échappent dans un air sec ; aussi le sel s'effleurit-il à l'air pour se convertir finalement en une poudre amorphe.

L'acide chlorhydrique diminue sa solubilité dans l'eau. La solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique un précipité couleur de rouille, qui se transforme peu à peu en tables jaunes, hexagonales, de chlorure double.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{50}H^{21}Az^{3}.HCl.PtCl^{2},$$

est un précipité jaune pâle, peu soluble dans l'alcool bouillant, véhicule qui l'abandonne à l'évaporation en lamelles jaunes, brillantes.

L'*azotate*,

$$C^{50}H^{21}Az^{3}.AzO^{6}H,$$

qui est très peu soluble à froid, se prépare par double décomposition. Il cristallise dans l'eau bouillante en grandes aiguilles nacrées.

Le *sulfate*, qui se prépare en ajoutant de l'acide sulfurique au chlorhydrate, cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles.

L'*iodhydrate*, également peu soluble, est en larges aiguilles incolores.

Le *chromate* est un précipité jaune clair, amorphe.

Le *chlorate*, qui est fort peu soluble, se précipite en fines aiguilles.

L'eau de chlore et le chlorure de chaux déterminent la formation d'un précipité volumineux, blanc, dans la solution chlorhydrique.

Sous l'influence de la potasse, la tétraphénylguanidine se dédouble en acide carbonique, ammoniaque et diphénylamine. L'acide chlorhydrique produit le même dédoublement, mais l'action n'est complète qu'à la température de 330-340°.

La théorie indique l'existence d'une tétraphénylguanidine, donnant à la fois de l'aniline et de la diphénylamine.

2° TOLYLTRITOLUYLÈNE-TRIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{27}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{28}H^{27}Az^{3}$.

Elle se prépare comme la tri-p-toluylène-triamine (Perkin).

Elle cristallise dans l'éther en fins prismes, colorés en brun, solubles dans l'éther et dans la benzine, moins solubles dans la ligroïne.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{56}H^{27}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est une poudre brune (Perkin).

XVII

Bases $C^{2n}H^{2n-33}Az^3$.

TOLYLAMIDOAZONAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{21}Az^3$.
Atom. . . $C^{27}H^{21}Az^3 = AzH(C^7H^7).C^{10}H^6.Az^2.C^{10}H^7$.

Dans un travail sur le rouge de Magdala, Hofmann a vu que par l'action de l'aniline ou de la toluidine sur l'azodinaphtyle-diamine, il se produit des matières colorantes, analogues à celles que fournit la naphtylamine.

Partant de ces observations, Lecco a chauffé à 170-180° l'azodinaphtyle-diamine avec du chlorhydrate de p-toluidine. Le produit brut de la réaction, contenant du sel ammoniac et une matière colorante rouge, a été lavé à l'eau pour séparer le sel, puis dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par la potasse. On purifie la base par plusieurs cristallisations dans l'alcool, ce qui fournit finalement de petites aiguilles, qui présentent la composition ci-dessus.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{54}H^{21}Az^3.HCl,$$

est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Le soluté alcoolique présente la même fluorescence que le rouge de Magdala ; mais la solution aqueuse ne jouit de cette propriété qu'après une addition d'alcool.

XVIII

Bases $C^{2n}H^{2n-39}Az^3$

NAPHTYLAMIDOAZONAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{60}H^{21}Az^3$.
Atom. . . $C^{30}H^{21}Az^3$.

Syn. : *Rouge de naphtaline*, — *Rouge de Magdala.*

Cette matière colorante, étudiée par Hofmann, a été obtenue en premier lieu par Scheurer-Kestner, en faisant réagir la naphtylamine sur une matière colorante dérivée de la naphtylamine elle-même. On la prépare en faisant réagir l'azodinaphtyldiamide sur la naphtylamine :

$$2C^{20}H^{9}Az + AzHO^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{40}H^{13}Az^{3}.$$
$$C^{40}H^{15}Az^{3} + C^{20}H^{9}Az = AzH^{3} + C^{50}H^{21}Az^{3}.$$

Le rouge de naphtylamine, qui offre l'éclat des couleurs d'aniline, possède plus de solidité que ces dernières, mais il perd tout éclat dans les tons foncés.

C'est une poudre brun noir, confusément cristalline, qui se dissout dans l'alcool avec une couleur rouge intense; la solution ne dépose rien par le refroidissement, mais, par concentration, elle abandonne de belles aiguilles vertes, à éclat métallique ; l'éther la précipite de leur dissolution. Elle est peu soluble à froid dans l'eau, soluble dans l'eau bouillante. Après plusieurs cristallisations, elle contient une quantité constante de chlore. C'est donc un chlorhydrate.

La solution alcoolique concentrée présente une réaction caractéristique : lorsqu'on en verse quelques gouttes dans de l'alcool contenu dans une éprouvette, il semble se produire par réflexion un précipité, alors que le liquide par transmission est parfaitement limpide et de couleur rose.

On peut faire bouillir la matière colorante avec l'ammoniaque et la potasse sans lui enlever son chlore. Pour mettre la base en liberté, il faut se servir de l'oxyde d'argent.

Le *chlorhydrate*, séché à 100°, a pour formule

$$C^{60}H^{21}Az^{3}.HCl + {}^{2}OH^{2}.$$

Le *chloroplatinate*, à 100°, a pour composition

$$C^{60}H^{21}Az^{3}.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2}.$$

Le *picrate*, à la même température, retient également une molécule d'eau.

XIX

Bases $C^{2n}H^{2n-43}Az^{3}$.

TRIPHÉNYLLEUCANILINE.

Formules { Équiv. . . $C^{76}H^{33}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{38}H^{33}Az^{3} = C^{20}H^{18}(C^{6}H^{5})^{3}Az$.

On sait que la transformation du rouge d'aniline en bleu s'opère en faisant réagir sur la rosaniline, à une température élevée, de l'aniline en excès. Il se forme ainsi du chlorhydrate de rosaniline triphénylique.

La solution alcoolique de ce chlorhydrate est-elle soumise à l'action des agents réducteurs, comme le zinc et l'acide chlorhydrique, la base perd son oxygène et le liquide limpide donne par l'eau un précipité, qu'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Cette base, qui est anhydre, représente la *leucaniline triphénylique.*

Traitée par les agents oxydants, elle reproduit la base génératrice, dont le chlorhydrate possède une si belle couleur bleue (Hofmann).

XX

Bases $C^{2n}H^{2n-45}Az^{3}$.

TRIPHÉNYLMAUVANILINE.

Formules { Equiv. . . $C^{74}H^{29}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{37}H^{29}Az^{3} = C^{19}H^{14}(C^{6}H^{5})^{3}Az^{3}$.

Obtenue par Girard et de Laire en attaquant la mauvaniline par l'aniline.

Poudre cristalline jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

CHAPITRE XXIII

BASES POLYAZOTÉES

I

BASES RENFERMANT QUATRE ÉQUIVALENTS D'AZOTE.

Bases $C^{2n}H^{2n+6}Az^4$.

TRIÉTHYLÈNE-TÉTRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{18}Az^4$.
Atom. . . $C^6H^{18}Az^4$.

(Voyez p. 188.)

Bases $C^{2n}H^{2n+4}Az^4$.

BASES $C^8H^{12}Az^4$.

1° *Tétraméthyltétrazone.*

Formules { Équiv. . . $C^8H^{12}Az^4$.
Atom. . . $C^4H^{12}Az^4$.

Les hydrazines secondaires se transforment en *tétrazones* lorsqu'on les atta-

que à froid par l'oxyde mercurique. On opère ici comme pour le tétréthylazone (voy. p. 106).

La tétraméthyltétrazone est une huile jaunâtre, peu soluble dans l'eau, passant à 130°; elle se dissout à froid dans les acides étendus, mais les alcalis la précipitent de la solution. Sa réaction est alcaline. Chauffée un peu au-dessous de son point d'ébullition, elle fait explosion. Ses sels sont généralement solubles dans l'eau et dans les alcalis.

Le *picrate* est en prismes d'un jaune de soufre, ayant pour formule

$$C^8H^{12}Az^4.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2.$$

La tétrazone réduit le nitrate d'argent, avec formation de miroir métallique.

Lorsqu'on la fait bouillir avec les acides étendus, elle se détruit avec formation de méthylamine, de diméthylamine, d'aldéhyde formique et d'azote (Renouf).

2° *Tétraméthylène-tétréthyltétramine.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{28}Az^4$. Atom. . . $C^{12}H^{28}Az^4 = (CH^2)^4Az^4(C^2H^5)^4$.

(Voyez p. 188.)

Bases $C^{2n}H^{2n}Az^4$.

DIPIPÉRYLTÉTRAZONE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{20}Az^4$. Atom. . . $C^{10}H^{20}Az^4$.

(Voyez : *Hydrazines aromatiques.*)

Bases $C^{2n}H^{2n-2}Az^4$.

BASE D'HALLMANN.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{14}Az^4$. Atom. . . $C^8H^{14}Az^4$.

On réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique l'azonitréthylnitrophényle, qui

résulte de l'action du nitrite de potassium sur une solution nitrique de nitraniline (dérivée de la dinitrobenzine ordinaire). La combinaison azoïque donne un chlorhydrate qui se décompose par l'évaporation, après qu'on a séparé l'étain par l'hydrogène sulfuré. La base elle-même, précipitée par la soude, est très instable.

Par contre, la combinaison chlorostannique forme un précipité cristallin, qui se dépose lorsqu'on refroidit la solution primitive avec de la glace, après l'avoir additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique.

Ce sel, qui a pour composition

$$C^{16}H^{14}Az^{4}.2HCl.Sn^{2}Cl^{4},$$

paraît constituer le sel d'une combinaison hydrazinique,

$$C^{16}H^{14}Az^{4}.2HCl,$$

en atomes

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{array}{l}AzH^{2}.HCl\\ AzH.AzH.C^{2}H^{4}.AzH^{2}.HCl.\end{array}\right.$$

Bases $C^{2n}H^{2n-6}Az^{4}$.

1° GLYCOSINE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{12}H^{6}Az^{4}.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{6}H^{6}Az^{4}=Az^{2}(C^{2}H^{2})^{3}.\end{array}\right.$$

(Voyez : *Aldéhydes*, t. VI, p. 216.)

2° ALCALOÏDE D'OSER.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{26}H^{20}Az^{4}.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{13}H^{20}Az^{4}.\end{array}\right.$$

Suivant Oser, cette base prend naissance dans la fermentation alcoolique du sucre pur, avec la levure purifiée.

Le *chlorhydrate*, séché dans le vide, est sous forme d'une masse feuilletée, blanche, hygroscopique, brunissant rapidement à l'air. Il possède une saveur brûlante, puis amère.

Comme la base ne préexiste pas dans la levure, elle doit se former, pendant la fermentation, aux dépens des matières azotées; s'il en est ainsi, elle doit se rencontrer dans tous les liquides qui proviennent de la fermentation alcoolique : vin, bière, cidre, etc.

Bases $C^{2n}H^{2n-8}Az^4$.

TÉTRAMIDONAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{12}Az^4$.
Atom. . . $C^{10}H^{12}Az^4 = C^{10}H^4(AzH^2)^4$.

L'acide iodhydrique naissant, obtenu avec l'iodure de phosphore et l'eau, transforme la tétranitrophtaline en iodure de tétramine. On opère en présence d'un excès d'iodure pour empêcher l'oxydation et l'opération s'effectue comme avec la triamidonaphtaline (voy. ce mot).

Lorsque la réaction est terminée, on filtre rapidement à froid sur de l'amiante. Abandonnée au repos pendant quelques heures dans l'obscurité, la solution acide laisse déposer des cristaux lamellaires, qu'on égoutte sur un entonnoir et qu'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie, à l'abri de la lumière; on chauffe ensuite à 50-60°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. On obtient ainsi un iodhydrate ayant pour formule

$$C^{20}H^{12}Az^4.4HI.$$

Ce sel, qui se dépose d'une solution acide, cristallise en lamelles jaunâtres, brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé dans un tube fermé, il dégage d'abord de l'acide iodhydrique et de l'iode, puis se décompose complètement.

Il se comporte d'ailleurs, vis-à-vis des réactifs, comme l'iodhydrate de triamidonaphtaline. Il noircit peu à peu à la lumière (Aguiar et Lautemann).

Bases $C^{2n}H^{2n-10}Az^4$.

BASES $C^{24}H^{14}Az^4$.

1° *Diamidohydrazobenzol.*

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{14}Az^4$.
Atom. . . $C^{12}H^{14}Az^4 = [C^6H^4(AzH^2)^2]^2.Az^2H^2$.

Syn. : *Diphénine.*

Base découverte en 1849 par Laurent et Gerhardt.

On fait bouillir l'azobenzide dinitré avec une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammonium ; on chasse une partie de l'alcool, on étend d'eau, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique et on précipite à chaud la diphénine par l'ammoniaque :

$$C^{24}H^{10}(AzO^4)^2Az^2 + 6H^2 = 4H^2O^2 + C^{24}H^{10}(AzH^2)^2Az^2.$$

Purifiée par cristallisation dans l'éther, la diphénine se présente sous forme de cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'alcool et dans l'éther ; elle fond à 145°. Traitée par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, elle engendre du quinon. Chauffée à 100°, avec du sulfhydrate d'ammoniaque, elle fixe de l'hydrogène et se transforme en p-phénylène-diamine (Hofmann) :

$$C^{24}H^{14}Az^4 + H^2 = 2C^{12}H^8Az^2.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{14}Az^4.2HCl,$$

cristallise en petites écailles, peu solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{24}H^{14}Az^4.2HCl.Pt^2Cl^4 ;$$

Le *nitrate*,

$$C^{24}H^{14}Az^4.2AzO^6H.$$

2° *Hydrazoaniline.*

Dérivé de la m-nitraniline, qu'on prépare en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de m-nitraniline (Haarhaus).

Lorsqu'on ajoute peu à peu l'amalgame, le soluté se colore légèrement et laisse déposer un précipité jaune brun, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans l'acide chlorhydrique ; on filtre à chaud, on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

L'hydrazoaniline, isomère avec la diphénine, est une base assez énergique, qui cristallise en belles aiguilles jaune d'or, fondant un peu au-dessus de 140°, puis se sublimant en grande partie, sans décomposition, à une température plus élevée. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ses sels sont bien cristallisés :

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{14}Az^4.2HCl,$$

se prépare en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolution alcoolique de la base. Il se sépare en petits feuillets cristallins, brillants, analogues à l'or mussif.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{14}Az^4.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un précipité couleur de chair, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le *sulfate* se prépare en ajoutant de l'acide sulfurique à une dissolution alcoolique, moyennement concentrée, de la base.

Précipité jaune cristallin, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, ayant pour composition

$$C^{24}H^{14}Az^{4}.(S^{2}H^{2}O^{8})^{2}.$$

L'*azotate*, qui se prépare comme le sel précédent, est sous forme d'aiguilles colorées en jaune, solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther (H.).

Traitée par les agents réducteurs énergiques, comme le sulfhydrate d'ammonium à chaud, l'hydrazoaniline se transforme en p-phénylène-diamine (Lermontaw).

3° *Diphényldihydrazine.*

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{24}H^{14}Az^{4}.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{12}H^{14}Az^{4} = C^{12}H^{8}(Az^{2}H^{3})^{2}.\end{cases}$$

Dans ses belles recherches sur les hydrazines aromatiques, E. Fischer a préparé le *diphénylhydrazine-sulfite de potassium*,

$$C^{24}H^{12}Az^{4}.S^{2}K^{2}O^{6}+2H^{2}O^{2},$$

sel que l'acide chlorhydrique transforme en *chlorhydrate de diphénylhydrazine*,

$$C^{24}H^{12}Az^{4}.2HCl,$$

en atomes

$$C^{12}H^{8}(Az^{2}H^{2}.HCl)^{2}.$$

4° *Hydrazotoluidine.*

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{28}H^{18}Az^{4}.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{14}H^{18}Az^{4} = \begin{matrix}C^{7}H^{6}.AzH^{2}.AzH\\ C^{7}H^{6}.AzH^{2}.AzH.\end{matrix}\end{cases}$$

Buckney traite une solution d'azoxytoluidine dans l'alcool absolu par l'amalgame de sodium, ce qui fournit de l'azotoluidine et de l'hydrazotoluide. Celle-ci se dépose en cristaux blancs, tandis que celle-là reste en dissolution. On purifie les cristaux dans l'alcool bouillant :

$$C^{28}H^{16}Az^{4}O^{2}+H^{2}=C^{28}H^{16}Az^{4}+H^{2}O^{2}.$$
$$C^{28}H^{16}Az^{4}O^{2}+2H^{2}=C^{28}H^{18}Az^{4}+H^{2}O^{2}.$$

L'hydrazotoluidine est insoluble dans l'eau, l'éther et l'alcool froid, peu so-

luble dans l'alcool bouillant. Chauffée à l'air, elle s'oxyde et se transforme en azotoluidine.

Lorsqu'on traite une solution moyennement concentrée de cette dernière par l'amalgame, il y a réduction, la couleur rouge disparaît peu à peu et il se dépose des cristaux blancs d'hydrazotoluidine.

5° *Bleu de leucotoluylène.*

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{20}Az^4$.
Atom. . . $C^{15}H^{20}Az^4 = (CH^3)^2.Az.C^6H^4.AzH.CH^2.C^6H^3(AzH^2)^2$.

(Voyez p. 1227.)

Bases $C^{2n}H^{2n-12}Az^4$.

1° DIAMIDOAZOBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{12}Az^4$.
Atom. . . $C^{12}H^{12}Az^4 = C^6H^5Az : Az.C^6H^3(AzH^2)^2$.

Syn.: *Chrysoïdine.*

La chrysoïdine est une matière colorante jaune, introduite dans l'industrie par Williams, Thomes et Dower, de Londres. Elle a été étudiée par Hofmann, Caro et Witt.

Le produit commercial est sous forme d'une poudre cristalline, ou même en cristaux assez volumineux, brillants, d'un gris foncé, avec des reflets verdâtres; tandis que les cristaux minces, vus par transparence, paraissent rouges, comme la poudre, les gros cristaux sont opaques.

Pour la préparer, on ajoute à une solution de p-phénylène-diamine à 10 % une solution d'un sel de diazobenzide au 100e ; il se forme un précipité rouge, qu'on dissout dans l'eau bouillante ; on laisse refroidir à 50° et on précipite par l'ammoniaque au 10e; puis on fait cristalliser la base, d'abord dans l'alcool faible, ensuite dans l'eau bouillante (Witt).

Ainsi préparée, la chrysoïdine est en fines aiguilles jaunes, fusibles à 117°,5, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'aniline, le chloroforme.

C'est une base assez énergique, mais qui ne forme des sels stables qu'avec un seul équivalent d'acide. Ces sels, qui sont indécomposables par l'eau, se dissolvent dans l'eau bouillante avec une couleur jaune; l'addition d'un excès d'acide au soluté précipite un sel acide.

Les sels neutres cristallisent en général sous deux formes différentes, qui se produisent parfois simultanément. Tantôt les cristaux sont durs, noirs, brillants, groupés en trémies; tantôt, par un refroidissement brusque, ou en

présence d'un excès d'acide, ils sont en fines aiguilles, ou en prismes brillants, d'un rouge de sang.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu, la chrysoïdine se dédouble en donnant du phénol, de l'ammoniaque, et une matière colorante brune, qui paraît identique avec celle qui dérive de la triamidobenzine par oxydation.

L'acide nitreux paraît susceptible d'engendrer un dérivé diazoïque, mais ce dernier est si altérable qu'il se décompose à la température ordinaire, avec un vif dégagement d'azote et production d'une matière brune, de nature ulmique.

Les agents réducteurs fournissent un mélange d'aniline et de triamidobenzine dissymétrique (1 : 2 : 4), ce qui fait admettre à Witt que les deux groupes amidés (AzH^2) sont dans le même noyau benzinique, avec les positions 2 et 4, la position 1 étant occupée par la double liaison des atomes d'azote :

$$C^{12}H^{12}Az^4 = C^6H^5Az : Az.C^6H^3(AzH^2)^2.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{24}H^{12}Az^4.HCl,$$

constitue le produit commercial. Sa solution, saturée à chaud, se prend par le refroidissement en une gelée formée d'aiguilles déliées; une dissolution étendue abandonne des cristaux bien formés. Elle est d'un rouge orange et douée d'un grand pouvoir tinctorial ; l'addition d'acide chlorhydrique lui communique une teinte cramoisie (H.).

Le *chloroplatinate* a pour formule,

$$C^{24}H^{12}Az^4.HCl.PtCl^2.$$

L'azotate cristallise en aiguilles rouges.

L'*acétate* est un sirop vert, incristallisable, soluble en toutes proportions dans l'eau.

Le chlorhydrate forme avec les chlorures métalliques des sels doubles cristallisables. Le sel de zinc, par exemple, est un précipité cristallin, brun-rouge, peu soluble dans l'eau, insoluble dans un excès de chlorure de zinc.

L'*iohydrate de diméthylchrysoïdine* prend naissance lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle sur la chrysoïdine à chaud.

La base libre cristallise confusément dans l'eau bouillante, légèrement alcoolisée.

La *tétraméthylchrysoïdine* se forme par l'action de la tétraméthylphénylènediamine sur un sel de diazobenzide. Elle n'a pas été obtenue à l'état cristallisé.

La *dibenzylchrysoïdine* s'obtient en faisant réagir à 100° la chlorure de benzyle sur la chrysoïdine.

Tous ces dérivés teignent la soie et la laine en jaune, avec une nuance d'au-

tant plus rouge que le poids moléculaire est plus élevé. Le dernier surtout est une matière colorante très brillante (Witt).

Diacétylchrysoïdine.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^2O^2)^2(C^{24}H^{12}Az^4)$.
Atom. . . $C^6H^5.Az^2.C^6H^3.(AzH.C^2H^3O)^2$.

Elle se forme lorsqu'on fait réagir l'anhydride acétique sur la chrysoïdine libre.

Elle cristallise dans l'acide acétique glacial en prismes durs ou en aiguilles jaune-orangé, groupées en étoiles, possédant un éclat adamantin ; certaines faces présentent un dichroïsme bleu. Elle fond à 250°,5 (W.).

Indulines.

La chrysoïdine, sous l'influence des amines, donne naissance à des matières colorantes appartenant à la classe des *indulines,* nom que Witt donne aux matières colorantes qui résultent de l'action des amines sur les composés azoïques.

Le produit obtenu avec l'aniline est une matière colorante violette.

Acide chrysoïdine-sulfureux.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{12}Az^4.S^2O^6$.
Atom. . . $C^{12}H^{12}Az^4.SO^3$.

Lorsqu'on dissout la chrysoïdine dans l'acide sulfurique concentré et qu'on chauffe au bain-marie, le produit de la réaction, versé dans l'eau, fournit un précipité volumineux, soluble dans l'ammoniaque.

La solution ammoniacale chaude, additionnée de chlorure de baryum, laisse déposer par le refroidissement des lamelles brunes, doués d'un éclat doré. C'est le *chrysoïdine-sulfite de baryum,* $C^{24}H^{11}BaAz^4.S^2O^6$, composé qui sert à préparer les autres sels par double décomposition.

Le *sel de sodium* cristallise en lamelles, semblables à celles de l'or mussif. Il est soluble dans l'eau.

Le *sel ferrique* est un précipité floconneux, gélatineux, d'un jaune-brun.

Le *sel de cuivre* est rouge-brun, insoluble; il devient rouge foncé et cristallin à l'ébullition.

L'*acide libre* est un précipité brun, qui devient cristallin à l'ébullition, sans se dissoudre, et qui ressemble à du phosphore rouge, lorsqu'on se contente de le faire sécher.

Il n'a pas perdu les propriétés basiques de la chrysoïdine, car il se dissout dans les acides, notamment dans l'acide chlorhydrique concentré, avec une couleur rouge cramoisi. Il ne fournit pas d'aniline sous l'influence des agents réducteurs.

Toutefois, à la distillation sèche, il donne une petite quantité d'aniline.

C'est une belle matière colorante, donnant des nuances plus foncées que la chrysoïdine. Il n'est modifié ni par l'anhydride acétique à 100°, ni par l'aniline bouillante (Witt).

2° AZOBENZOLTOLUYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{14}Az^4$.
Atom. . . $C^{13}H^{14}Az^4 = C^6H^5Az^2.C^6H^2(CH^3)(AzH^2)^2$.

(Voyez : *M-toluylène-diamine.*)

3° DIAMIDOAZOTOLUOL.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^4$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^4$.

Syn. : *Azotoluidine.*

1° *Symétrique.*

$$(CH^3.C^6H^3.AzH^2)^2Az^2.$$

Lorsqu'on réduit la p-nitraniline par l'amalgame de sodium, on obtient le diamido-hydrazobenzol ou l'hydrazoaniline. Avec la nitro-p-toluidine, fusible à 77°,5, en solution alcoolique étendue, le même réactif donne par réduction la p-toluylène-diamine ; mais le résultat est différent en opérant ainsi qu'il suit :

A une solution concentrée de nitro-toluidine dans l'alcool absolu, on ajoute peu à peu l'amalgame en petits fragments, de manière que la réduction de 50 grammes de base ne s'opère qu'en 48 heures. Au bout d'un certain temps, le liquide se concrète et il se fait un abondant dépôt d'azoxytoluidine :

$$2C^{14}H^8(AzO^4)Az + 3H^2 = 3H^2O^2 + C^{28}H^{16}Az^2O^2,$$

corps qui cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, fusibles à 148°, formant avec l'acide chlorhydrique un sel jaune-brun, peu soluble dans l'eau, $C^{28}H^{16}Az^4O^2.2HCl$, ainsi *qu'un chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{16}Az^4O^2.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Lorsqu'on attaque une solution d'azoxytoluidine dans l'alcool absolu par l'amalgame de sodium, il y a formation d'*azotoluidine* et d'hydrazotoluidine.

On isole la première en versant la solution alcoolique filtrée dans l'eau bouillante et en laissant refroidir.

Elle cristallise en aiguilles rouges, fort peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool ; elle fond vers 159°.

Buckney a donné la formule atomique suivante :

$$C^{14}H^{16}Az^{4} = \begin{matrix} C^{7}H^{6}.AzH^{2}.Az \\ \| \\ C^{7}H^{6}.AzH^{2}.Az. \end{matrix}$$

2° *Dissymétrique.*

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.Az^{2}.C^{6}H^{2}(CH^{3})(AzH^{2})^{2}$.

L'*azotate*,

$$C^{28}H^{16}Az^{4}.AzO^{6}H,$$

prend naissance dans l'action réciproque du nitrate de p-diazotoluol et de la m-toluylène-diamine.

Aiguilles orangées, fusibles à 183°, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{16}Az^{4}.HCl,$$

cristallise en aiguilles rouges.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{28}H^{16}Az^{4}.HCl.PtCl^{2}.$$

4° BLEU DE TOLUYLÈNE.

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{18}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{15}H^{18}Az^{4}$.

(Voyez p. 1226.)

5° DIÉTHYLÈNE-DIPHÉNYLÈNE-TÉTRAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{20}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{16}H^{20}Az^{4} = C^{2}H^{4} \begin{matrix} \diagup Az.(C^{6}H^{4}.AzH^{2}) \diagdown \\ \diagdown Az.(C^{6}H^{4}.AzH^{2}) \diagup \end{matrix} C^{2}H^{4}$.

(Voyez p. 1203.)

Bases $C^{2n}H^{2n-14}Az^4$.

1° BASE $C^{24}H^{10}Az^4$.

(Voyez : *Azodérivés de l'o-phénylène-diamine*, p. 1175.)

2° BASE $C^{26}H^{12}Az^4$.

(Voyez p. 1173.)

3° BASES $C^{28}H^{14}Az^4$.

Cyaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^4 = C^4Az^2(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^4 = (C^6H^5.AzH^2)^2.(CAz)^2$.

(Voyez p. 467.)

Violet de toluylène.

(Voyez : *M-toluylène-diamine*, p. 1217.)

4° BASES $C^{30}H^{16}Az^4$.

1° *Anhydro-formaldéhyde-phénylhydrazine.*

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^4$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^4 = (C^6H^5Az^2)^2(CH^2)^3$.

(Voyez : *Phénylhydrazine*, p. 694.)

2° *Rouge de toluylène.*

Formules { Équiv. . . $C^{30}H^{16}Az^4 + 4H^2O^2$.
Atom. . . $C^{15}H^{16}Az^4 + 2H^2O$.

(Voyez p. 1227.)

5° BASES $C^{32}H^{18}Az^4$.

1° *Cyanotoluidine.*

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^4 = C^4Az^2(C^{14}H^9Az)^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^4 = (C^7H^9Az)^2(CAz)^2$.

(Voyez p. 627.)

2° *Cyanobenzylamine.*

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^4 = C^4Az^2(C^{14}H^9Az)^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^4 = \begin{matrix} C^7H^7AzH.C : AzH \\ C^7H^7AzH.C : AzH. \end{matrix}$

(Voyez p. 647.)

3° *Anhydro-formaldéhyde-p-toluidine.*

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{18}Az^4$.
Atom. . . $C^{16}H^{18}Az^4 = C^6H^4(CH^3)(Az : CH^2)^2$.

L'aldéhyde formique et la p-toluidine donnent naissance à deux corps, que l'on sépare difficilement en mettant à profit leur différence de solubilité dans le toluène. Ces deux corps ont la même formule $C^{16}H^9Az^2$, ou un multiple. Le moins soluble, qui a sans doute le poids moléculaire le plus élevé, fond un peu au-dessus de 200°, vers 205-208°, tandis que l'isomère fond à 122°.

Chauffés avec de l'acide sulfurique étendu, ces produits de condensation dégagent l'odeur de l'aldéhyde formique.

L'*anhydro-formaldéhyde-o-toluidine*, qui se prépare comme l'isomère de la p-série, est sous forme d'une huile incolore, devenant rapidement brune et consistante (Wellington et Tollens).

6° CYANOCUMIDINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{26}Az^4 = C^4Az^2(C^{18}H^{13}Az)^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{26}Az^4 = (C^9H^{13}Az)^2.(CAz)^2$.

(Voyez : *Cumidine*, p. 681.)

Bases $C^{2n}H^{2n-18}Az^4$.

1° *Anhydro-oxanilide.*

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{10}Az^4$.
Atom. . . $C^{14}H^{10}Az^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C.C \left\langle \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$.

(Voyez : *Amidines de l'o-phénylène-diamine*, p. 1269.)

2° *Anhydro-oxatoluide.*

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^4$.
Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^4 = CH^3.C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C.C \left\langle \begin{matrix} Az \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C^6H^3.CH^3$.

(Voyez : *Amidines de l'o-toluylène-diamine*, p. 1281.)

3° *Amidobenzylamine tertiaire.*

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{24}Az^4$.
Atom. . . $C^{21}H^{24}Az^4 = (AzH^2.C^6H^4.CH^2)^3Az$.

(Voyez p. 1253.)

Bases $C^{2n}H^{2n-20}Az^4$.

Diimidoïsatine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{12}Az^4O^4$.
Atom. . $C^{16}H^{12}Az^4O^2$.

[Voyez : *Amides* (Isatine).]

Bases $C^{2n}H^{2n-22}Az^4$.

1° PARASAFRANINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{18}Az^4$.
Atom. . . $C^{20}H^{18}Az^4$.

(Voyez : *Safranine.*)

2° BASES $C^{42}H^{20}Az^4$.

Dibenzényltoluylcnamidine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{42}H^{20}Az^4. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{21}H^{20}Az^4 = \left[C^6H^5.C\begin{matrix} \nearrow AzH \\ \searrow AzH\end{matrix}\right]^2.C^6H^3.CH^3. \end{cases}$$

Lorsqu'on chauffe à 180-190° un mélange équimoléculaire de monochlorhydrate de m-toluylène-diamine et de benzonitryle, on obtient un sel amorphe dont la base libre n'a pu être préparée à l'état cristallisé.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{42}H^{20}Az^4.2HCl,$$

est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, surtout en présence de l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{42}H^{20}Az^4.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est un précipité pulvérulent (Bernthsen et Trompetter).

3° SAFRANINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{42}H^{20}Az^4. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{21}H^{20}Az^4 = \begin{matrix} Az.C^6H^4.CH^2.Az.C^6H^4.CH^3 \\ Az.C^6H^2(AzH^2).CH^3. \end{matrix} \; (?). \end{cases}$$

La safranine ordinaire est une très belle matière colorante rouge ponceau, tirant un peu sur l'écarlate, employée pour teindre la soie. Signalée pour la première fois par Willm, elle a été introduite en 1868 dans l'industrie par Perkin. Sa composition a été établie par les travaux d'Hofmann et de Geyger. En 1877, Nietzki a vu qu'en chauffant l'o-amidoazotoluène, vers 160°, avec du chlorhydrate d'aniline et de l'alcool, il se produit une matière colorante rouge, analogue à la safranine, résultat qui a été confirmé par Witt. En effet, lorsqu'on chauffe, à 150-200°, ce dérivé diazoté avec de l'alcool et du chlorhydrate d'o-toluidine, on obtient de la safranine et de la toluylène-diamine :

$$2C^{28}H^{15}Az^5 = C^{14}H^{10}Az^2 + C^{42}H^{20}Az^4.$$

Witt a vu que les *safranines* se forment par oxydation d'un mélange de toluylène-diamine et de toluidine, réaction utilisée depuis longtemps dans l'industrie. Bindschedler a démontré ensuite que cette méthode de préparation des

safranines est générale : oxyde-t-on un mélange de 1 molécule de p-toluylène-diamine et de 2 molécules de chlorhydrate d'o- ou de p-toluidine, on obtient la safranine ordinaire.

La safranine la plus simple, la *phénosafranine*, résulte de l'oxydation d'un mélange de 1 molécule de p-phénylène-diamine et de 2 molécules d'aniline. On peut remplacer l'aniline par un mélange de 2 toluidines, et la phénylène-diamine par d'autres diamines de la p-série.

Lorsque la diamine employée renferme des radicaux alcooliques substitués dans un seul groupe AzH^2, il y a production de safranine; les radicaux alcooliques remplacent-ils l'hydrogène de 2 groupes AzH^2, il n'y a pas formation de matières colorantes. C'est ainsi que la diamine qui dérive de la nitrosodiméthylaniline peut remplacer la phénylène-diamine, tandis que la p-phénylène-diamine diéthylée symétrique n'engendre pas de safranine dans les mêmes circonstances.

La PHÉNOSAFRANINE,

$$C^{36}H^{14}Az^{4},$$

se distingue de ses homologues par la facilité avec laquelle ses sels cristallisent. Soumise à l'action des agents réducteurs, elle fixe 4 équivalents d'hydrogène (B.), 2 seulement suivant Nietzki, pour donner une base incolore, la *leucosafranine*. Chauffée à 170°, avec 3 ou 4 parties d'acide chlorhydrique concentré, elle perd de l'ammoniaque et donne naissance à un composé qui présente les plus grandes analogies avec l'éméraldine (N.).

Le *chlorhydrate de phénosafranine* est en aiguilles à reflets cantharidés, peu solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, renfermant seulement un équivalent d'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate* est en magnifiques aiguilles, d'un jaune d'or.

Le *nitrate*, obtenu par double décomposition du chlorhydrate avec le nitrate d'argent, cristallise facilement.

Avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, le chlorhydrate engendre la *diacétylsafranine*.

Le même sel, en solution étendue, attaqué par le nitrite de sodium, prend une coloration bleue, par suite de la formation d'un composé diazoïque, dont le *chloraurate* cristallise en aiguilles gris-verdâtre, ayant pour formule

$$(C^{36}H^{12}Az^{3}.HCl)Az^{2}Cl.2Au^{2}Cl^{3}.$$

ÉTHYLSAFRANINES.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{4}H^{4}(C^{36}H^{14}Az^{4}). \\ \text{Atom.} \ldots & C^{18}H^{13}(C^{2}H^{5})Az^{4}. \end{cases}$$

1° α-*Éthylsafranine.*

On dissout dans 700 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu et d'acide acétique 10gr,4 d'éthylène-p-phénylène-diamine et 12gr,7 d'aniline; on ajoute, à l'ébullition, 400 centimètres cubes d'une dissolution de dichromate de potassium, contenant 40 grammes de sel par litre. L'oxydation terminée, on sature par un lait de chaux, on filtre et on évapore. Le résidu cède la matière colorante à l'alcool absolu.

Le *chlorhydrate,*

$$C^{40}H^{18}Az^{4}.HCl,$$

est une poudre cristalline d'un vert bleuâtre, à éclat métallique, très hygrocospique. Il communique à l'eau une magnifique couleur rubis et ses solutions présentent une belle fluorescence d'un vert olive. Les autres sels sont analogues au chlorhydrate.

L'α-safranine possède d'ailleurs les propriétés générales des safranines.

2° β-*Éthylsafranine.*

On oxyde, avec 340 centimètres cubes d'une solution de bichromate à 60 grammes par litre, un mélange formé de 10gr,8 de p-phénylène-diamine, 7gr,7 d'aniline et 12gr,3 d'éthylaniline, le tout dissous dans la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique et ramené à 500 centimètres cubes.

Cet isomère, qui ressemble au précédent, teint la soie sur bain de savon en orange violacé; toutefois, la nuance est moins nourrie et plus jaunâtre qu'avec l'α-éthylsafranine.

La DIMÉTHYLPHÉNOSAFRANINE,

$$C^{40}H^{18}Az^{4},$$

s'obtient en oxydant un mélange de la diméthyl-p-phénylène-diamine (produit de réduction de la nitroso-diméthylaniline) et d'aniline :

$$(C^2H^2)^2.C^{12}H^8Az^2 + 2C^{12}H^7Az + 4O^2 = 4H^2O^2 + C^{40}H^{18}Az^4.$$

Le *nitrate* est peu soluble dans l'eau.

La SAFRANINE ORDINAIRE,

$$C^{42}H^{20}Az^{4},$$

se prépare en épuisant le produit commercial par l'eau bouillante; la liqueur filtrée laisse déposer, par le refroidissement, une masse confusément cristalline, qu'on purifie par des cristallisations successives; il faut avoir soin d'ajouter

chaque fois un peu d'acide chlorhydrique, car les sels de safranine perdent facilement une partie de leur acide au contact de l'eau. On peut aussi dissoudre la safranine commerciale dans l'alcool absolu, à chaud; après refroidissement, on filtre et on précipite le soluté par 3 ou 4 fois son volume d'éther pur.

On obtient ainsi du chlorhydrate de safranine, qu'on fait recristalliser dans l'eau ou dans l'alcool.

La safranine libre est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Pour l'obtenir aisément, il faut décomposer son chlorhydrate par l'oxyde d'argent, et non par un alcali, en raison de sa solubilité dans l'eau; on obtient un soluté jaune, qui dépose à l'évaporation des cristaux ressemblant au chlorhydrate, prenant un éclat métallique mordoré à la dessiccation.

Les solutions salines, en présence du zinc et d'un acide, se décolorent, tout en gardant une belle coloration jaune.

Le *chlorhydrate* est en petits cristaux rougeâtres; beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid, tant dans l'eau que dans l'alcool. La solution présente une couleur jaune-rouge intense, avec une fluorescence caractéristique.

Le *bromhydrate* et l'*iodhydrate* sont cristallins, peu solubles dans l'eau froide.

L'*azotate* est moins soluble dans l'eau et dans l'alcool que le chlorhydrate. Il cristallise en belles aiguilles rouge-brun.

Le *sulfate* est en fines aiguilles, assez solubles.

Le *picrate* est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est cristallisé lorsqu'on ajoute l'acide picrique à des dissolutions étendues.

La solution de tous ces sels devient violette, bleue, puis verte par l'addition d'acide chlorhydrique ou mieux d'acide sulfurique concentré; une addition d'eau produit des colorations inverses.

La TÉTRAMÉTHYLPHÉNOSAFRANINE,

$$C^{44}H^{22}Az^{4},$$

se prépare en oxydant par le dichromate de potassium un mélange de 1 molécule de vert de diméthylphénylène et de 1 molécule d'acétate d'aniline :

$$C^{32}H^{19}Az^{3} + C^{12}H^{7}Az + 2O^{2} = 2H^{2}O^{2} + C^{44}H^{22}Az^{4}.$$

On la purifie en passant par le nitrate, qui se dépose en magnifiques cristaux violet-brun.

C'est une magnifique matière colorante violette.

La TÉTRÉTHYLPHÉNOSAFRANINE,

$$4C^{4}H^{4}(C^{36}H^{14}Az^{4}),$$

s'obtient en oxydant un mélange formé de quantités équimoléculaires de diéthyl-p-phénylène-diamine, de diéthylaniline et d'aniline.

Les nuances sont plus violettes que celles des autres safranines, mais elles ne résistent pas à la lumière.

La DIÉTHYLPHÉNOSAFRANINE,

$$C^{44}H^{22}Az^{4} = (C^{4}H^{4})^{2}(C^{36}H^{14}Az^{4}),$$

résulte de l'oxydation d'un mélange de diéthyl-p-phénylène-diamine et d'aniline.

Elle est d'un rouge fuchsine.

Le *chlorhydrate* cristallise en belles aiguilles, à reflets verts.

En oxydant un mélange de p-phénylène-diamine, de diéthylaniline et d'aniline, on obtient une safranine diéthylée, isomérique avec la précédente.

Les *dérivés acétylés* de ces deux safranines ont un pouvoir colorant faible et leurs solutions ne sont plus fluorescentes.

En résumé, les safranines dérivent toutes de la diphénylamine, base qui joue un rôle analogue au triphénylméthane dans la série des rosanilines, des verts à l'essence et des phtaléines. On a rattaché, en outre, à la diphénylamine les indophénols de Kœchlin et Witt et le bleu de méthylène (Bernthsen).

4° CARBO-IMIDOTÉTRA-IMIDOBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{50}H^{28}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{25}H^{28}Az^{4}$.

(Voyez : AMIDES.)

Bases $C^{2n}H^{2n-24}Az^{4}$.

DIAMIDOAZONAPHTALINE.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{16}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{20}H^{16}Az^{4} = C^{10}H^{7}.Az^{2}.C^{10}H^{5}(AzH^{2})^{2}$.

Obtenue par Stebbins en faisant réagir l'azotate de diazonaphtaline sur la β-naphtylène-diamine.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Ses sels sont bruns.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{16}Az^{4}.HCl,$$

est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur bleue.

Bases $C^{2n}H^{2n-26}Az^4$.

1° ARIBINE.

Formules { Équiv. . . $C^{46}H^{20}Az^4 + 8H^2O^2$.
Atom. . . $C^{23}H^{20}Az^4 + 8H^2O$.

(Voyez : CHASTAING, *Alcaloïdes naturels*, p. 597.)

2° CARBO-TÉTRA-IMIDOBENZOL.

Formules { Équiv. . . $C^{50}H^{24}Az^4$.
Atom. . . $C^{25}H^{24}Az^4$.

Le *carbo-m-nitro-tétra-imidobenzol*,

$$C^{50}H^{20}(AzO^4)^4Az^4,$$

en atomes

$$C^{25}H^{20}(AzO^4)Az^4 = [C^6H^4(AzO^2).AzH]^4.C,$$

a été préparé par Hübner en attaquant la m-nitraniline par l'iodure de cyanogène,

$$4C^{12}H^6(AzO^4)Az + C^2AzI = AzH^4I + C^{50}H^{20}(AzO^4)^4Az^4.$$

Masse brune, fusible à 286°.

Le *sel de sodium*,

$$C^{40}H^{18}Na^2Az^8O^{16},$$

est brun, insoluble dans l'eau.

Le *carbo-p-nitro-tétra-imidobenzol* se prépare en chauffant à 110-120° la p-nitraniline avec l'iodure de cyanogène.

Il est en fines aiguilles rouges, fondant vers 300°, peu solubles dans l'acide acétique et dans l'aniline, solubles dans une dissolution alcoolique de soude.

Réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, il fournit la base

$$C^{50}H^{20}(AzH^2)^4Az^4.$$

Le *sel de sodium*,

$$C^{40}H^{18}Na^2Az^8O^{16},$$

est jaune, insoluble dans l'eau (Hübner).

3° OCTOMÉTHYLTÉTRAMIDOTÉTRAPHÉNYLÉTHANE.

Formules { Équiv. . . $C^{68}H^{42}Az^4$.
Atom. . . $C^{34}H^{42}Az^4 = [Az(CH^3)^2.C^6H^4]^2.CH.CH[C^6H^4.Az(CH^3)^2]^2$.

On obtient cette base en faisant réagir le tétrabromure d'acétylène sur la diméthylaniline; on la purifie en la faisant cristalliser dans la ligroïne et dans l'esprit de bois. Ce dernier dissolvant l'abandonne en petites houppes pointues; avec l'alcool, on obtient des cristaux prismatiques.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la ligroïne, très soluble à chaud dans la benzine, l'alcool, l'éther, l'esprit de bois. Il fond à 90° et bout au delà de 300°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{68}H^{42}Az^4.4HCl.Pt^2Cl^4,$$

est une poudre amorphe, jaune clair, qui se décompose à 100°.

Le *picrate*,

$$C^{68}H^{42}Az^4.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est sous forme de belles houppes jaunes, brillantes, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Oxydé par le perchlorure de fer, l'octométhyltétramidotétraphényléthane donne du quinon. Par une oxydation lente, on obtient une belle matière colorante (Schoop).

Bases $C^{2n}H^{2n-30}Az^4$.

1° BASE DE CLAUS.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{18}Az^4$.
Atom. . . $C^{24}H^{18}Az^4$.

Obtenue en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur l'hydrazophénylène.

Le *chlorhydrate* a pour formule

$$C^{48}H^{18}Az^4.2HCl.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{48}H^{18}Az^4.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

cristallise en aiguilles brunes[1].

1. Claus. *Liebig's An. der Ch. und Ph.*, 168, 10.

2° MAUVÉINE ET PSEUDOMAUVÉINE.

Formules { Équiv. . . $C^{54}H^{24}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{27}H^{24}Az^{4}$.

Syn. : *Aniléine*, — *Rosolane*, — *Indisine*.

Matière colorante dérivée de l'aniline, découverte par Perkin en 1856. Son procédé consiste à traiter par le bichromate une solution d'aniline commerciale dans l'acide sulfurique étendu. Après quelques heures, il se fait un abondant précipité noir, qu'on lave à l'eau froide et qu'on épuise, après dessiccation, par l'huile de naphte, afin d'enlever les matières résineuses. Le résidu fournit avec l'alcool un soluté violet, qu'on évapore ensuite.

Presque tous les oxydants donnent du violet d'aniline avec une solution aqueuse d'un sel d'aniline : chlorure de chaux (Bolley); peroxyde de manganèse (Kay); bioxyde de plomb (Price); cyanure rouge (Smith); chlorure cuivrique (Dale et Caro). On emploie le plus souvent le bichromate de potassium.

La mauvéine est un corps cristallin, d'un vert doré très brillant, avec des reflets mordorés. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, la glycérine, les acides organiques; elle se dissout en bleu dans les acides minéraux concentrés. Les réducteurs la font passer au jaune, puis au rouge, et le soluté peut se décolorer.

Les oxydants la transforment en une matière colorante rouge (Willm).

Soumise à l'action de la chaleur, elle émet des vapeurs violettes, puis se décompose à peu près à la même température.

Avec l'aniline, on obtient une matière bleue, probablement un dérivé phénylé (Girard, de Laire); l'aldéhyde la transforme en un gris très pur.

Le *chlorhydrate de mauvéine*,

$$C^{54}H^{24}Az^{4}.HCl,$$

se prépare en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution alcoolique et bouillante de la base. Le sel se dépose à l'état cristallisé par le refroidissement.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{54}H^{24}Az^{4}.HCl.PtCl^{2},$$

et le *chloraurate*,

$$C^{54}H^{24}Az^{4}.HCl.Au^{2}Cl^{3},$$

se préparent avec une solution alcoolique froide de chlorhydrate.

Le *carbonate*,

$$2C^{54}H^{24}Az^{4}.C^{2}H^{2}O^{6},$$

et le *bicarbonate*,

$$C^{54}H^{24}Az^{4}.C^{2}H^{2}O^{6}.$$

se préparent en faisant passer un courant d'acide carbonique dans de l'alcool bouillant, tenant la base en suspension.

L'*acétate*,

$$C^{54}H^{24}Az^4.C^4H^4O^4,$$

se prépare avec l'acide acétique concentré.

L'*éthylmauvéine* (dahlia),

$$C^{58}H^{28}Az^4 = C^4H^4(C^{54}H^{24}Az^4),$$

se prépare au moyen de l'iodure éthylique et de la mauvéine, en présence de l'alcool (Perkin).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{58}H^{28}Az^4.HCl,$$

est une poudre cristalline, rouge brun, assez soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{58}H^{28}Az^4.HCl.PtCl^2,$$

est peu soluble dans l'alcool.

La *pseudomauvéine*, qui dérive également par oxydation de l'aniline, a pour formule

$$C^{48}H^{20}Az^4\,;$$

c'est une matière cristalline plus soluble dans l'alcool que la mauvéine (Perkin).

5° BASE DE HÜBNER.

Formules { Équiv. . . $C^{58}H^{28}Az^4$.
Atom. . . $C^{29}H^{28}Az^4$.

Le chlorure se forme lorsqu'on chauffe à 100°, dans du chloroforme, l'acétaniline et le chlorure de succinyle.

La base est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool ; elle cristallise en aiguilles incolores, fondant à 132-133°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{58}H^{26}Az^4.2HCl,$$

cristallise en tables incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il donne avec le chlorure platinique une combinaison cristalline.

Le *nitrate*,

$$C^{58}H^{18}Az^{4}.2AzO^{6}H,$$

est sous forme de cristaux compacts, moins solubles que ceux du sel précédent[1].

Bases $C^{2n}H^{2n-52}Az^{4}$.

BASE DE SCHIFF.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{24}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{28}H^{24}Az^{4}$.

Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'aniline et de glyoxal, il se fait une masse poisseuse, qui devient cristalline par des lavages à l'alcool et à l'acide acétique étendu, afin d'enlever l'excès d'aniline :

$$4C^{12}H^{7}Az + 2C^{4}H^{2}O^{4} = 4H^{2}O^{2} + C^{56}H^{24}Az^{4}.$$

Une fusion prolongée la convertit en une masse rouge. Avec le mélange nitro-sulfurique on obtient des dérivés nitrés :

$$C^{58}H^{20}(AzO^{4})^{4}Az^{4} ; C^{58}H^{16}(AzO^{4})^{8}Az^{4}.$$

En saturant par la potasse l'acide azotique de la préparation, il se sépare des gouttelettes huileuses, présentant l'odeur de la phénylcarbylamine[2].

Bases $C^{2n}H^{2n-48}Az^{4}$.

BASE DE FRERICHS.

Formules { Équiv. . . $C^{84}H^{36}Az^{4}$.
Atom. . . $C^{42}H^{36}Az^{4}$.

Base dérivée du benzanilide.

Elle est cristalline, fusible à 217°.

1. Hübner. *Soc. ch.*, t. XXX, p. 545.
2. H. Schiff. *Soc. ch.*, t. XXXI, p. 521.

II

BASES RENFERMANT CINQ ÉQUIVALENTS D'AZOTE.

1° Diguanide.

Formules { Équiv. . . $C^4H^7Az^5$.
Atom. . . $C^2H^7Az^5$.

On pulvérise finement un mélange sec de 3 parties de sulfocyanate de guanidine et 2 parties de sulfo-urée ; on y verse peu à peu une solution de 4 parties de brome dans le sulfure de carbone ; la réaction est vive et il convient de refroidir. Après avoir chauffé pendant 1 heure, au réfrigérant ascendant, et chassé le sulfure de carbone, il reste comme résidu une masse consistante, d'un jaune rougeâtre. On peut remplacer le brome par le perchlorure de phosphore (Rathke).

La propriété caractéristique du diguanide, c'est de pouvoir échanger 1 équivalent de cuivre contre 1 équivalent d'hydrogène, la puissance de saturation de la base étant réduite de moitié.

La combinaison cuivrique,

$$C^4H^6CuAz^5.H^2O^2,$$

est assez stable et ne perd son eau de cristallisation qu'à 100°. C'est une véritable base qui attire l'acide carbonique de l'air. A l'état anhydre, elle constitue une masse à reflets violets, ayant une grande tendance à l'hydratation.

Le *sulfate*,

$$C^4H^6CuAz^5.S^2H^2O^8 + Aq,$$

perd son eau de cristallisation au-dessus de 125°. A l'état anhydre, il est très avide d'eau.

Le diguanide est une base diacide, incolore, donnant également des sels incolores.

Le *chlorhydrate* et l'*azotate* cristallisent en aiguilles très solubles dans l'eau.

Le *sulfate*,

$$C^4H^5Az^6.S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

qui cristallise dans le système orthorhombique, est un sel neutre, très soluble dans l'eau, perdant son eau de cristallisation à 100°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^4H^7Az^5.2HCl.Pt^2Cl^4 + 2H^2O^2,$$

perd son eau de cristallisation à 100°.

Le *carbonate* présente une réaction fortement alcaline. Il n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

Les sels de la combinaison cuivrique sont généralement roses et leur solutions sont roses ou violettes. La combinaison cuivrique elle-même est rouge, et sa solution aqueuse est d'un rouge amarante foncé.

Ces sels, qu'on prépare en chauffant ceux du diguanide avec l'oxyde de cuivre, sont à peine solubles dans l'eau froide, assez solubles à chaud; ils cristallisent en belles aiguilles roses, douées d'un éclat soyeux. Leur base n'est pas précipitée par l'ammoniaque, mais seulement par la soude ou la baryte; elle est beaucoup plus soluble que ses sels dans l'eau chaude et la solution est très foncée en couleur. Par le refroidissement, elle se dépose en paillettes quadratiques brillantes; en même temps, la coloration disparaît.

Le diguanide est à la guanidine ce que le biuret est à l'urée.

Il se différencie du biuret et de la dicyano-diamine par les trois caractères suivants :

1° Sa combinaison cuivrique est une base pouvant former des sels.

2° Ces sels ne sont pas décomposés par l'ammoniaque;

3° Il donne des colorations non seulement avec la soude, mais encore avec l'ammoniaque (Rathke).

2° Guanamines.

Formules { Équiv. . . $C^{2n}H^{2n-1}Az^5$.
Atom. . . $C^nH^{2n-1}Az^5$.

(Voyez p. 154.)

3° Phénylguanylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{11}Az^5$.
Atom. . . $C^8H^{11}Az^5 = AzH.C^6H^5.C(AzH)AzH.C\begin{smallmatrix} /\!\!/ AzH \\ \backslash AzH^2 \end{smallmatrix}$.

Lorsqu'on fait réagir 2 parties de carbonate de guanidine sur 3 parties de sulfocyanate de phényle, à la température de 100°, on obtient la guanylphénylsulfo-urée $C^{16}H^{10}Az^4S^2$, corps stable, dont les cristaux fondent à 175-176°. Ce corps est décomposé à chaud par les oxydes de mercure et d'argent, le sublimé, le nitrate d'argent, etc., réactifs qui s'emparent du soufre, pour laisser finalement la phénylguanylguanidine,

$$C^{16}H^{11}Az^5.$$

La base libre cristallise en paillettes blanches, très solubles dans l'eau et dans l'alcool; sa solution aqueuse est précipitée par une lessive de soude. Elle attire l'acide carbonique de l'air et forme des sels bien définis.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{16}H^{11}Az^{5}.HCl,$$

cristallise en prismes brillants, très réfringents. On l'obtient directement lorsqu'on fait réagir le sublimé, en solution alcoolique, sur la guanylphénylsulfo-urée. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; en l'agitant avec de l'eau et de l'oxyde d'argent humide et récemment préparé, on obtient la base libre.

L'*azotate*,

$$C^{16}H^{11}Az^{5}.AzO^{6}H,$$

est un sel bien cristallisé, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible à 208-209°. La soude précipite sa solution aqueuse, mais non l'ammoniaque.

Le *sulfate* s'obtient pur en traitant le chlorhydrate par le sulfate d'argent. Sel blanc, cristallisable.

4° Triamidoazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{15}Az^{5}$.
Atom. . . $C^{12}H^{13}Az^{5} = C^{12}H^{7}(AzH^{2})^{3}Az^{2}$.

Syn. : *Brun de phénylène.*

Il se précipite lorsqu'on attaque, par une solution neutre de nitrite de potassium, une dissolution étendue, froide et tout à fait neutre de chlorhydrate de m-phénylène-diamine,

$$2C^{12}H^{4}(AzH^{2})^{2} + AzO^{4}H = 2H^{2}O^{2} + C^{24}H^{15}Az^{5}.$$

On reprend le précipité par l'acide chlorhydrique concentré et on décompose le produit par l'ammoniaque; on obtient un mélange de trois bases, qui cède la triamidoazobenzine à l'eau bouillante (Caro, Griess).

Elle cristallise en lamelles brun jaune, fusibles à 139°, peu solubles l'eau chaude, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle colore les tissus animaux en jaune ou jaune orange, coloration qui passe au rouge brun, en présence de l'acide chlorhydrique.

C'est une base diacide.

Le *chlorhydrate* a pour formule

$$C^{24}H^{15}Az^{5}.2HCl,$$

et le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{15}Az^{5}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

5° Diphénylguanylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{15}Az^{5}$.
Atom. . . $C^{14}H^{15}Az^{5} = AzH.C^{6}H^{5}.C(AzC^{6}H^{5}).AzH.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH. \\ \diagdown AzH^{2}. \end{smallmatrix}$

Base obtenue par Bamberger en désulfurant la guanylphénylsulfo-urée en présence de l'aniline.

Elle est stable et plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

L'*azotate* cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 231°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces solutions sont précipitées par la soude; aussi, le meilleur moyen d'obtenir la base pure consiste-t-il à passer par l'azotate, qu'on décompose ensuite au moyen d'un alcali.

6° Base de Berger.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{17}Az^{5}$.
Atom. . . $C^{18}H^{17}Az^{5}$.

On fait réagir des quantités équimoléculaires d'acétamide et de phénylcyanamide. En chauffant à l'ébullition, pendant 2 heures 1/2, le mélange des deux corps qui s'est rapidement liquifié, il se dégage de l'ammoniaque et il se sublime du carbonate d'ammonium; une partie du produit se dissout dans l'alcool bouillant, tandis que l'autre y est complètement insoluble.

La partie soluble est une base ayant pour formule

$$C^{36}H^{17}Az^{3}.$$

Elle cristallise en belles aiguilles blanches, douées d'un certain éclat, fondant à 232-234°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{36}H^{17}Az^{3}.HCl,$$

est en aiguilles jaunes, soyeuses, fusibles vers 260°.

La partie insoluble dans l'alcool est encore une base dont le chlorhydrate cristallise en longues aiguilles aplaties, fondant au-dessus de 300°.

7° Décaméthylpentamidopentaphényléthylène.

Formules { Équiv. . . $C^{84}H^{51}Az^{5}$.
Atom. . . $C^{42}H^{51}Az^{5} = [Az(CH^{3})^{2}.C^{6}H^{4}]^{5}.C^{2}H$.

En faisant réagir le chloral sur la diméthylaniline, O. Fischer a pu isoler une base qu'il considère comme un dérivé du pentaphényléthane.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes ou incolores, retenant 1 molécule d'eau de cristallisation. A l'oxydation, elle engendre une matière colorante bleue.

Elle est très soluble dans le chloroforme, beaucoup moins dans l'alcool et dans l'éther.

8° Noir d'aniline.

Formules { Équiv. . . $C^{60}H^{25}Az^{5}$ (?).
Atom. . . $C^{30}H^{25}Az^{5} = 5C^{6}H^{5}Az$.

Le noir d'aniline, entrevu par Fritzsche, Willm, Kopp, Scheurer-Kestner, a été appliqué à l'industrie par Lightfott, en 1863. Le procédé primitif consiste à imprimer sur tissu un mélange de 1 litre d'empois d'amidon, 25 grammes de chlorate de potassium, 50 grammes d'aniline, autant d'acide chlorhydrique et de chlorure cuivrique, d'une densité de 1,44, 25 grammes de sel ammoniac et 12 grammes d'acide acétique. Lauth a rendu le procédé plus pratique en substituant le sulfure de cuivre ou chlorure cuivrique. Köchlin a proposé ensuite l'emploi du tartrate d'aniline, au lieu du chlorhydrate.

La composition du noir est encore mal connue. Son mode de formation indique qu'il dérive de l'aniline par oxydation, oxydation qui se produit par l'action du chlorate de potassium et celle des composés cuivriques qui, suc-successivement réduits par l'aniline et réoxydés au contact de l'air et du chlorate, servent sans doute d'intermédiaire entre l'oxygène et l'aniline. Le sel ammoniac agit vraisemblablement comme dissolvant des composés cuivreux, au fur et à mesure de leur formation (Köchlin).

La preuve que le noir d'aniline est un produit d'oxydation, c'est qu'en soumettant une solution neutre ou mieux acide d'un sel d'aniline à l'action du courant, il se forme au pôle positif un dépôt vert violet, indigo foncé, brun. Le dépôt purifié est d'un beau noir cristallin, non sublimable, insoluble dans l'eau, l'alcool, la benzine, inaltérable par les acides étendus, par les réducteurs et les oxydants. L'acide acétique le verdit; l'acide sulfurique le dissout en donnant des solutions violettes, bleues ou brunes. Ce noir électrolytique paraît avoir pour formule $C^{18}H^{21}Az^{4}$ (Goppelsrœder). Il existe d'ailleurs plusieurs espèces de noir d'aniline.

Celui qui a été examiné par Nietzki avait été préparé en chauffant à 60° un mélange de 20 parties de chlorate de potassium, 30 parties de sulfate de cuivre, 16 parties de sel ammoniac, 40 parties de chlorhydrate d'aniline pure et 500 parties d'eau. Le précipité, épuisé par l'acide chlorhydrique étendu, séché et pulvérisé, a été traité successivement par la benzine, l'éther, le pétrole léger et l'alcool.

On obtient ainsi une poudre mate, d'un vert foncé, que les alcalis transforment en produit violet, et qui donne à la distillation de l'aniline. Le produit primitif se dissout dans l'acide sulfurique, avec dégagement d'acide chlorhydrique; la solution sulfurique est violette et donne par l'addition

d'eau un précipité floconneux. L'aniline dissout le chlorhydrate du noir avec une couleur verte, et la base libre avec une couleur indigo foncé. L'addition d'acide chlorhydrique à la solution précipite la majeure partie du noir (chlorhydrate). L'analyse de ce précipité conduit à la formule

$$C^{36}H^{15}Az^{5}.HCl,$$

qui est celle du bleu d'azodiphényldiamine d'Hofmann et Geyger, ainsi que de la violaniline de Girard, de Laire et Chapoteau.

Lorsqu'on fait bouillir la base du noir avec de l'aniline, et qu'on enlève l'excès de cette dernière par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient une matière bleu violet, qui est le chlorhydrate d'une nouvelle base, précipitable par l'ammoniaque aqueuse, peut-être un dérivé phénylique du noir.

Lorsqu'on dissout le noir d'aniline dans l'acide sulfurique fumant, puis qu'on ajoute de l'eau, après avoir chauffé à 100°, il se fait un précipité présentant au premier abord l'aspect du noir primitif; mais si on le lave à l'eau, pour enlever l'excès d'acide, il se dissout avec une couleur vert foncé. C'est un acide sulfoconjugué que les alcalis dissolvent en noir, le soluté étant précipité par les acides en flocons d'un noir verdâtre.

Les sels de cet acide sont incristallisables. Le sel de sodium est gommeux; ceux de baryum et de calcium sont des précipités noirs, amorphes.

L'addition d'acide nitrique à la solution sulfurique la colore en jaune brun, sans qu'il y ait dégagement de gaz. L'eau en précipite alors un corps brun clair, soluble dans l'alcool et dans les alcalis (Nietzki).

On a vu que Nietzki a proposé pour la formule du chlorhydrate du noir,

$$C^{36}H^{15}Az^{5}.HCl,$$

et Goppelsrœder,

$$C^{48}H^{20}Az^{4}.HCl.$$

Postérieurement, Keyser est arrivé à la formule de l'azobenzol,

$$C^{24}H^{10}Az^{2}.$$

Abstraction faite de l'acide, on remarquera que toutes les formules sont des multiples de $C^{12}H^{5}Az$. Or, les conditions de dessiccation ont une grande influence sur la teneur en acide, de telle sorte qu'il n'est pas possible de fixer le poids moléculaire de la base par l'analyse du chlorhydrate: le maximum de chlore, 13 à 14 % se trouve dans le produit desséché dans le vide, et cette quantité est inférieure à celle qu'exige la formule de Keyser. Nietzki penche pour la formule $C^{60}H^{25}Az^{5}$.

L'anhydride acétique fournit en effet un dérivé acétylé dont la composition s'accorde sensiblement avec la formule

$$(C^{4}H^{2}O^{2})^{2}.C^{60}H^{25}Az^{5}.$$

Malheureusement, c'est une poudre grise, insoluble, qui ne présente pas beaucoup de garantie de pureté.

Le noir d'aniline brut renferme un composé violet, soluble dans le chloroforme, probablement un homologue du noir d'aniline. En effet, on le prépare au moyen de l'o-toluidine et son analyse conduit à la formule $n(C^{14}H^7Az)$. La base libre est bleu violet, peu soluble dans l'alcool, davantage dans le chloroforme et l'aniline ; ses sels sont verts (Nietzki).

9° Brun de phénylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{72}H^{29}Az^5$.
Atom. . . $C^{36}H^{29}Az^5 = C^{30}H^{24}(C^6H^5)Az^5$.

Pour préparer ce corps, Nietzki lave le noir d'aniline brut à l'alcool bouillant, met la base en liberté par la soude faible et la transforme en acétate. Ce sel desséché est mélangé avec 8 à 10 fois son poids d'aniline et on chauffe le tout à 150-160°, pendant 6 à 7 jours. Le produit étant devenu presque complètement soluble dans l'alcool, on le verse dans l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout l'aniline en excès, ainsi que les impuretés, tandis que la matière colorante bleue reste à l'état de chlorhydrate. On met la base en liberté par la soude, on la dissout dans l'éther et on précipite par l'acide chlorhydrique.

La solution éthérée de la base est d'un beau rouge ; l'addition d'un acide en précipite le sel correspondant.

Le *chlorhydrate* cristallise, de sa solution alcoolique bouillante, en petites aiguilles cuivrées, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau et dans l'éther. Ces alcalis font passer au rouge cramoisi la solution alcoolique bleue. Le zinc décolore ces solutés, mais la couleur bleue reparaît à l'air. L'acide sulfurique concentré dissout la base avec une couleur bleue ; à chaud, il y a formation du sulfodérivé (N.).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{29}Az^5.HCl.PtCl^2,$$

est une poudre cristalline, violette, insoluble dans l'eau, fort peu soluble dans l'alcool.

Le *picrate*, qui possède des propriétés analogues, a pour formule

$$C^{72}H^{29}Az^5.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2.$$

III

BASES CONTENANT SIX ÉQUIVALENTS D'AZOTE.

I

Mélamine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^6Az^6$.
Atom. . . $C^3H^6Az^6 = (CAz.AzH^2)^3 = AzH : C \langle {AzH.CAzH \atop AzH.CAzH} \rangle AzH$.

Syn. : *Cyanuramide.*

Base découverte par Liebig, en 1834, en faisant bouillir le *mélam* avec une lessive de potasse moyennement concentrée. On l'obtient encore en chauffant le cyanamide au-dessus de 150° (Cloëz et Cannizzaro), ou en soumettant à l'action de l'ammoniaque, vers 140°, le diamide chlorocyanurique (chlorocyanamide de Laurent et Gerhardt). Suivant Klason, la base de Liebig est identique avec celle qui dérive du chlorure cyanurique; les deux corps possèdent les mêmes propriétés optiques et cristallographiques (Weibull).

Pour la préparer, on traite le résidu, lavé à l'eau froide, de la distillation sèche de 1 kilogramme de sel ammoniac et 500 grammes de sulfocyanate de potassium par une solution de 60 grammes d'hydrate de potasse dans 2 kilogrammes d'eau. On fait bouillir jusqu'à clarification complète de la liqueur, on évapore jusqu'à production de paillettes brillantes, on laisse refroidir et cristalliser.

La mélamine est en cristaux brillants, vitreux, incolores, constitués par des octaèdres à base rhombe. Elle est malléable à l'air, anhydre, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout dans les alcalis étendus sans altération.

Les alcalis fondus la transforment finalement en cyanate de potassium :

$$C^6H^6Az^6 + 3KHO^2 = 3AzH^3 + 3C^2AzKO^2.$$

Les acides concentrés, à l'ébullition, donnent successivement de l'amméline, de l'ammélide, de l'acide mélanurique et de l'acide cyanurique :

$$C^6H^6Az^6 + H^2O^2 = AzH^3 + \underbrace{C^6H^5Az^5O^2}_{\text{Amméline.}}$$

$$C^6H^6Az^6 + 2H^2O^2 = 2AzH^3 + \underbrace{C^6H^4Az^4O^4}_{\text{Acide mélanurique.}}$$

$$C^6H^6Az^6 + 3H^2O^2 = 3AzH^3 + \underbrace{C^6Az^3H^3O^6}_{\text{Acide cyanurique.}}$$

L'ammélide, $C^{12}H^9Az^9O^6$, résulte de l'union de l'acide mélanurique avec l'amméline.

La mélamine est une véritable base, donnant des sels cristallisables avec les acides étendus.

Le *nitrate*,

$$C^6H^6O^6.AzO^6H,$$

se prépare en ajoutant de l'acide azotique à une solution chaude de mélamine.

Longues aiguilles, soyeuses, inaltérables à l'air.

Le *sulfate* est un précipité cristallin, en aiguilles racourcies, peu solubles dans l'eau froide.

Le *phosphate* est en fines aiguilles, très solubles dans l'eau bouillante.

Le *formiate* est en feuillets, très solubles.

L'*acétate* est sous forme de lamelles rectangulaires, flexibles, très solubles.

L'*oxalate*,

$$2C^6H^6O^6.C^4H^2O^8,$$

qui se prépare directement comme les sels précédents, est moins soluble que le nitrate.

D'après Liebig, une solution chaude de mélamine et de nitrate d'argent fournit par refroidissement un précipité cristallin, ayant pour formule,

$$C^6H^6Az^6.AzO^6Ag.$$

Si l'on chauffe cette combinaison avec une solution saturée de nitrate d'argent, elle se dissout et il se dépose par le refroidissement de belles aiguilles d'une combinaison diargentique,

$$C^6H^6Az^6.2AzO^6Ag.$$

L'ammoniaque transforme cette dernière en une poudre amorphe, blanche, la *mélamine diargentique* (Zimmermann).

Triméthylmélamine normale.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}Az^6 = (C^2H^2)^3.C^6H^6Az^6$.
Atom. . . $C^6H^{12}Az^6$.

Elle se prépare en faisant réagir la méthylamine en excès par une solution éthérée de chlorure cyanurique.

Elle fond à 115° et distille lentement, mais sans altération, à une température de 360° (Klason).

Triméthylisomélamine.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{12}Az^6$. Atom. . . $C^6H^{12}Az^6 = [C(AzCH^3)(AzH)]^3$.

Elle se forme, en même temps que le méthylcyanamide, lorsqu'on fait réagir l'oxyde de plomb ou l'oxyde mercurique sur la méthylsulfo-urée, en solution aqueuse ou alcoolique. Pour avoir un rendement satisfaisant, il faut employer de l'oxyde sec et de l'alcool très concentré.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 179°, sublimables sans altération, retenant trois molécules d'eau de cristallisation. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{12}H^{12}Az^6.2HCl,$$

est en cristaux prismatiques.

Le *chloroplatinate* a pour formule :

$$C^{12}H^{12}Az^6.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Le *chloraurate*,

$$C^{12}H^{12}Az^6.2HCl.2Au^2Cl^3,$$

cristallise en aiguilles (Hofmann).

Chauffée pendant quelques heures en tubes scellés, vers 100°, avec de l'acide chlorhydrique, cette base se dédouble en ammoniaque et isocyanurate de méthyle. Toutefois, il se forme des termes intermédiaires, notamment une base ayant pour formule $C^{12}H^{10}Az^4O^4$, liquide huileux, fournissant un chlorhydrate $C^{12}H^{10}Az^4O^4.HCl$, et un chloraurate $C^{12}H^{10}Az^4O^4.HCl.Au^2Cl^3$ bien cristallisés.

Triéthylmélamine normale.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{18}Az^6 = (C^4H^4)^3.C^6H^6Az^6$. Atom. . . $C^9H^{18}Az^6$.

On l'obtient en faisant réagir l'éthylamine en excès sur une solution éthérée de chlorure cyanurique, à la température de 100°.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 73°; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, beaucoup moins dans l'eau. La plupart de ses sels sont déliquescents (Klason).

Les *deux chloroplatinates* ont respectivement pour formules :

$$C^{18}H^{18}Az^{6}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4} \text{ et } (C^{18}H^{13}Az^{6}.HCl)^{2}.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Triéthylisomélamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{18}Az^{6}$.
Atom. . . $C^{9}H^{18}Az^{6} = [C(AzC^{2}H^{5})(AzH)]^{3}$.

Obtenue par Hofmann en faisant réagir l'oxyde de plomb ou de mercure sur l'étylsulfo-urée, en présence de l'alcool absolu.

Elle cristallise, avec quatre molécules d'eau, en fines aiguilles, groupées en étoiles, fusibles à 92°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{18}H^{18}Az^{6}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

cristallise en aiguilles, très solubles dans l'alcool.

Le *chloraurate*,

$$C^{18}H^{18}Az^{6}.2HCl.2Au^{2}Cl^{8},$$

est sous forme de grands cristaux orthorhombiques (H.).

Chauffée à 150° avec de l'acide chlorhydrique, la triéthylisomélamine fournit de l'ammoniaque et du triéthylisocyanurate. Comme termes intermédiaires, on obtient des composés oxygénés, qui répondent aux formules

$$C^{18}H^{17}Az^{5}O^{2} \text{ et } C^{18}H^{16}Az^{4}O^{4}.$$

Le premier de ces deux corps donne un chloroplatinate ayant pour formule

$$(C^{18}H^{17}Az^{5}O^{2}.HCl)^{2}.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Triisoamylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{36}Az^{6} = (C^{10}H^{10})^{3}.C^{6}H^{6}Az^{6}$.
Atom. . . $C^{18}H^{36}Az^{6} = [C(Az.C^{5}H^{11})(AzH)]^{3}$.

Base à réaction alcaline, sirupeuse, préparée par Hofmann.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{36}H^{36}Az^{6}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Tricrésylmélamine normale.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^{6})^3.C^6H^6Az^6$.
Atom. . . $C^{24}H^{24}Az^6 = (CAz.AzH.C^7H^7)^3$.

Elle se prépare au moyen de la p-toluidine et du chlorure cyanurique.
Elle cristallise en aiguilles fusibles à 285° (Klason).

Mélamines alkylées normales.

L'étude des mélamines substituées, qu'on va maintenant décrire, leur mode de formation au moyen du cyanurate de méthyle ou du chlorure cyanurique, leur dédoublement par acides ou bases secondaires et acide cyanurique, ont conduit Hofmann à envisager ces dérivés comme des mélamines alkylées normales.

Lorsqu'on fait réagir, vers 100°, le sulfocyanurate de méthyle avec un léger excès d'ammoniaque alcoolique, il se dégage, après 5 heures d'action, du mercaptan méthylique et on obtient des cristaux qui, après lavage à l'eau chaude, dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation par l'ammoniaque et cristallisation dans l'alcool bouillant, répondent à la formule

$$C^{10}H^8Az^4S^4,$$

en atomes

$$C^5H^8Az^4S^2 = (CAz)^3(SCH^3)^2AzH^2.$$

Cette base est en lamelles, fusibles à 200°, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool chaud, neutres aux réactifs colorés.

Par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se scinde en ammoniaque, acide cyanurique et méthylmercaptan.

Le *chloroplatinate* correspondant cristallise en prismes à quatre pans.

Le *chloraurate*,

$$C^{10}H^8Az^4S^4.HCl.Au^2Cl^3,$$

est en belles aiguilles jaunes, très altérables.

Lorsqu'on porte la température à 160°, le corps précédent est mélangé d'une base secondaire et de mélamine. En soumettant le produit brut à de nombreuses cristallisations dans l'eau et dans l'alcool, on obtient finalement la base secondaire, sous forme de cristaux fusibles à 268°, ayant pour formule :

$$C^8H^7Az^5S^2,$$

en atomes

$$C^4H^7Az^5S = (CAz)^3(SCH^3)(AzH^2)^2.$$

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle se décompose en ammoniaque, méthylmercaptan et acide cyanurique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^7Az^5S^2.HCl.PtCl^2,$$

cristallise en aiguilles groupées en étoiles.

L'*argentonitrate* est une combinaison cristallisée.

Lorsqu'on chauffe l'ammoniaque alcoolique et le sulfocyanurate de méthyle à 180°, on obtient presque exclusivement une base tertiaire, qui présente les propriétés de la mélamine de Liebig.

Elle donne avec le chlorure platinique deux chloroplatinates : le premier, qui a pour formule

$$(C^6H^6Az^6.HCl)^2.Pt^2Cl^4+2H^2O^2,$$

cristallise en prismes à six pans ; le second est sous forme de petites aiguilles, ayant sans doute pour composition :

$$C^6H^6Az^6.2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Méthylamine et sulfocyanurate de méthyle.

En remplaçant l'ammoniaque par la méthylamine, on observe des réactions analogues aux précédentes.

Lorsqu'on chauffe le sulfocyanurate de méthyle et la méthylamine à 100°, il se dégage du méthylmercaptan, puis il se dépose des cristaux, qu'on purifie par dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation par l'eau. La base ainsi obtenue, $C^{12}H^9Az^4S^4$, en atomes

$$C^6H^9Az^4S^2=(CAz)^3(SCH^3)^2(AzH.CH^3),$$

cristallise en aiguilles fusibles à 174-175°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate* se dépose en houppes indistinctes ; le *nitrate*, en minces lamelles ; l'*oxalate*, en grands prismes ; le *chloroplatinate*, en larges aiguilles ; le *chloraurate*, en fines aiguilles.

Les eaux mères de la base fournissent, par concentration, de fines aiguilles, fusibles à 144°, constituant une base secondaire, ayant pour formule

$$C^{10}H^{11}Az^5S^2,$$

en atomes

$$C^5H^{11}Az^5S=(CAz)^3(SCH^3)(AzHCH^3)^2.$$

Cette nouvelle base est très soluble dans l'alcool, fort peu dans l'éther.

Le *chlorhydrate*, le *sulfate* et l'*oxalate* cristallisent confusément ; le *nitrate*

est en belles aiguilles ; le *chloroplatinate* est en petites aiguilles, peu solubles ; le *chloraurate* cristallise en prismes à six pans.

Lorsqu'on chauffe la méthylamine et le sulfocyanurate de méthyle à 180°, c'est la base tertiaire $C^{12}H^{12}Az^6$, en atomes

$$C^6H^{12}Az^6 = (CAz)^3 (AzH\,CH^3)^3,$$

qui est le produit principal de la réaction (Hofmann).

Méthylamine et chlorure cyanurique.

Lorsqu'on ajoute du chlorure cyanurique, finement pulvérisé, dans de la méthylamine, dissoute dans l'alcool absolu, jusqu'à réaction alcaline persistante, le mélange s'échauffe fortement ; il se dépose des cristaux fusibles à 241°, à peine solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, constituant un *chlorure cyanurique diméthylamidé*,

$$C^{10}H^8Az^5Cl.$$

Ce composé, qui fonctionne comme base faible, engendre un chloroplatinate cristallisé. Il a une grande tendance à échanger son chlore, à l'état d'acide chlorhydrique, contre les éléments de l'eau, d'où résulte une base qui donne des sels cristallisés avec les acides chlorhydrique et nitrique.

Fait-on réagir la méthylamine sur ce chlorure, vers 100°, en présence de l'alcool méthylique, on obtient un mélange de chlorhydrate de méthylamine et de triméthylmélamine, $C^{12}H^{12}Az^6$, dernière base qui se sépare sous forme d'un liquide huileux, lorsqu'on ajoute de la soude concentrée au produit de la réaction, préalablement repris par l'eau. Chauffée à 150° avec de l'acide chlorhydrique, elle se dédouble en méthylamine et acide cyanurique. Elle engendre deux chloroplatinates.

Chauffe-t-on le chlorure cyanurique diméthylamidé simplement avec de l'ammoniaque aqueuse, vers 150°, le produit principal de la réaction est la *diméthylmélamine*,

$$C^{10}H^{10}Az^6 = (C^2H^2)^2\, C^6H^6Az^6,$$

en atomes

$$C^5H^{10}Az^6 = (CAz)^3 (AzHCH^3)^2AzH^2.$$

C'est un corps cristallin, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, fournissant deux chloroplatinates cristallins, ayant pour formule

$$C^{10}H^{10}Az^6.HCl)^2Pt^2Cl^4 ;\; C^{10}H^{10}Az^6.\,2HCl.Pt^2Cl^4.$$

Lorsqu'on chauffe vers 200° le chlorure cyanurique diméthylamidé avec de l'eau, il se transforme en une masse blanche cristalline, représentant l'*acide cyanurique diméthylamidé*,

$$C^{10}H^9Az^5O^2,$$

Corps à peine soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se charbonne sans fondre au-dessus de 250°.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{10}H^9Az^5O^2.HCl)^2Pt^2Cl^4,$$

cristallise en longues aiguilles.

Le *chlorhydrate* et le *nitrate* sont bien cristallisés.

Le *sel de sodium* est en prismes définis.

L'*éther méthylique*,

$$C^2H^2(C^{10}H^9Az^5O^2),$$

est en prismes réguliers.

Enfin, les eaux mères du chlorure diméthylamidé fournissent finalement, par évaporation, des cristaux fusibles à 125°, solubles dans l'alcool, l'éther, les acides chlorhydrique et nitrique. Ce nouveau dérivé, qui répond à la formule,

$$C^{10}H^7Az^4ClO^2,$$

en atomes

$$C^5H^7Az^4ClO = (CAz)^3(AzHCH^3)(OCH^3)Cl,$$

possède des propriétés basiques, donne un chloroplatinate et un chloraurate cristallisés.

Diméthylamine et sulfocyanurate de méthyle.

En chauffant ces deux corps à 200-220°, Hofmann a vu se dégager du méthylmercaptan et se former des bases sulfurées, qu'il n'est pas parvenu à isoler.

Diméthylamine et chlorure cyanurique.

En chauffant le chlorure avec du chlorhydrate de diméthylamine, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, on obtient finalement, après précipitation par la soude et cristallisation dans l'alcool, de belles aiguilles fusibles à 171-172°, constituant l'*hexaméthylmélamine*,

$$(C^2H^2)^6C^6H^6Az^6,$$

en atomes

$$C^9H^{18}Az^6 = (CAz)^3[Az(CH^3)^2]^3.$$

Chauffée à 200° avec de l'acide chlorhydrique, cette base se dédouble en diméthylamine et en acide cyanurique.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{18}H^{18}Az^6.HCl)^2Pt^2Cl^4,$$

est sous forme de longues aiguilles, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool.

Éthylamine et sulfocyanurate de méthyle.

En chauffant ces deux corps pendant six heures, à 100°, en présence de l'alcool, il se fait une base primaire, sulfurée, ayant pour composition

$$C^{14}H^{12}Az^{4}S^{4} = C^{4}H^{4}(C^{10}H^{8}Az^{4}S^{4}),$$

en atomes

$$C^{7}H^{12}Az^{4}S^{2} = (Az)^{3}(SCH^{3})^{2}(AzH.C^{2}H^{5}).$$

Elle cristallise dans l'alcool faible en aiguilles brillantes, fondant à 114°.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{14}H^{12}Az^{4}S^{4}.HCl)^{2}Pt^{2}Cl^{4},$$

cristallise en prismes.

A 140°, c'est une base secondaire qui domine dans les produits de la réaction

$$C^{16}H^{15}Az^{5}S^{2} = (C^{4}H^{4})^{2}C^{8}H^{7}Az^{5}S^{2},$$

en atomes

$$C^{8}H^{15}Az^{5}S = (CH^{3})^{2}(SCH^{3})(AzH.C^{2}H^{5})^{2}.$$

Après des lavages à l'eau bouillante, dissolution dans l'acide chlorhydrique faible, précipitation par l'ammoniaque, cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles fusibles à 84°.

Le *chlorhydrate*, le *nitrate* et l'*oxalate* se déposent sous forme de beaux cristaux; le *chloroplatinate*, le *chloraurate* et le *chlorostannate* sont également cristallisés.

Chauffe-t-on à 180-200°, on obtient la base tertiaire,

$$(C^{4}H^{4})^{3}(C^{6}H^{6}Az^{6}),$$

en atomes

$$(CAz)^{3}(AH.C^{2}H^{5})^{3}.$$

Comme précédemment, il forme encore ici des produits intermédiaires, renfermant les uns du chlore, les autres de l'oxygène.

Cette triéthylmélamine est une base tertiaire, confusément cristallisée, soluble dans l'alcool et dans la benzine, formant avec les acides des sels très solubles.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{18}H^{18}Az^{6}.HCl)^{2}Pt^{2}Cl^{4},$$

est en longues aiguilles, peu solubles.

La *combinaison argentique*,

$$(C^{18}H^{18}Az^{6})^{2}AzO^{6}Ag,$$

cristallise en aiguilles incolores.

Diéthylamine et chlorure cyanurique.

En recevant la base goutte à goutte sur le chlorure pulvérisé, la réaction commence avec dégagement de chaleur; on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction est l'*hexéthylmélamine*,

$$C^{30}H^{30}Az^{6} = (C^{4}H^{4})^{6}C^{6}H^{6}Az^{6},$$

en atomes

$$C^{15}H^{30}Az^{6} = (CAz)^{3}[Az(^{2}H^{5})^{2}]^{3}.$$

Liquide huileux, soluble dans l'alcool.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{30}H^{30}Az^{6}.HCl)^{2}Pt^{2}Cl^{4},$$

est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Le *chloraurate*,

$$C^{30}H^{30}Az^{6}.HCl.Au^{2}Cl^{3},$$

est en aiguilles peu solubles.

Amylamine et sulfocyanurate de méthyle.

Ces deux corps, en réagissant vers 100°, fournissent une base primaire sulfurée,

$$C^{10}H^{10}(C^{10}H^{8}Az^{4}S^{4}),$$

qui cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 96°.

Pipéridine et sulfocyanurate de méthyle.

Chauffés pendant 5 heures à 200°, ces deux corps engendrent des cristaux incolores, ayant pour formule $C^{28}H^{23}Az^{5}S^{2}$, en atomes

$$C^{14}H^{23}Az^{5}S = (CAz)^{3}(SCH^{3})(AzC^{5}H^{10})^{2}.$$

Le *chloroplatinate*, qui est peu soluble, a pour formule

$$C^{28}H^{23}Az^{5}S^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

En portant la température à 250°, on obtient de petites aiguilles, fusibles à 213°, ayant pour composition

$$C^{36}H^{30}Az^{6}.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{30}Az^{6}HCl.PtCl^{2},$$

est un précipité jaune, cristallin, peu soluble.

L'aniline donne, comme produit ultime de sa réaction sur le sulfocyanurate de méthyle ou sur le chlorure cyanurique, de la triphénylmélamine, tandis que la diphénylamine engendre de l'hexaphénylmélamine, ayant pour composition :

$$C^{42}H^{30}Az^{6} = (C^{6}H^{4})^{6}C^{6}H^{6}Az^{6}.$$

TRIÉTHYLIDÈNE-MÉLAMINE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^{12}Az^{6} + H^{2}O^{2}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{9}H^{12}Az^{6} + H^{2}O = (C^{2}H^{4})^{3}Az^{3}(CAz)^{3}.H^{2}O. \end{cases}$$

L'aldéhyde ordinaire dissout le cyanamide et le transforme ensuite, au bout de 24 heures, à la température ordinaire, en un corps résineux, soluble dans l'alcool ; le soluté est précipité par l'éther en flocons blancs :

$$3C^{2}H^{2}Az^{2} + 3C^{4}H^{4}O^{2} = 3H^{2}O^{2} + [C^{4}H^{2}(C^{2}H^{2}Az^{2})]^{3}.$$

Ce composé est insoluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, l'aniline, qui le précipitent, comme l'éther, de sa dissolution alcoolique. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose brusquement et se transforme en une substance brune, qui fournit à son tour des matières huileuses, à une température plus élevée (Knop).

Phénylmélamines.

On a établi jusqu'ici deux classes de mélamines à radicaux alcooliques : l'une dérive du *cyanamide normal*, $C^{2}H^{2}Az^{2}$, en atomes

$$CH^{2}Az^{2} = C \begin{matrix} \diagup AzH^{2} \\ \diagdown\!\!\diagdown Az \end{matrix} ;$$

l'autre, d'un *isocyanamide* encore inconnu, le *carbodiimide*,

$$CH^{2}Az^{2} = C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup AzH \\ \diagdown\!\!\diagdown AzH. \end{matrix}$$

La condensation de trois molécules de cyanamide ordinaire constitue la

mélamine normale ; celle de 3 molécules de carbodiimide, l'*isomélamine*, dont on ne connaît que des dérivés.

Il y a aussi une 3[e] classe intermédiaire, qui, participant de la nature de l'une et de l'autre, est formée par des composés à la fois amides et imides.

De fait, il existe trois triphénylmélamines isomériques, qui ont été décrites par Hofmann.

Monophénylmélamine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}Az^6 = C^{12}H^4(C^6H^6Az^6)$.
Atom. . . $C^9H^{10}Az^6 = C^3Az^3(AzH^2)^2(AzH.C^6H^5)$.

Elle prend naissance par l'action de l'aniline, à 150°, sur la diamine chlorocyanurique.

Elle cristallise en prismes fusibles à 284° (Klason).

Le *chlorhydrate* est peu soluble.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{18}H^{10}Az^6.HCl.PtCl^2,$$

en atomes

$$[C^3Az^3(AzH^2)^2(AzH.C^6H^5.HCl)]^2PtCl^4.$$

1°

Triphénylmélamine normale.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^6 = (C^{12}H^4)^3C^6H^6Az^6$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^6 = (CAz)^3(AzHC^6H^5)^3$.

On la prépare en faisant réagir l'aniline sur l'éther méthylsulfocyanurique ; il faut chauffer en tubes scellés pendant une journée entière, à 250-300°, pour achever complètement la réaction. On obtient des cristaux qui, après purification, fondent à 228°.

Il est préférable, pour cette préparation, de faire réagir l'aniline sur le chlorure de cyanogène ; la réaction s'opère avec un dégagement de chaleur considérable. On traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique étendu, pour enlever l'excès d'aniline, et on le fait cristalliser une ou deux fois dans l'alcool bouillant.

A 150°, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, la triphénylmélamine normale se dédouble en aniline et acide cyanurique :

$$(C^{12}H^4)^3C^6H^6Az^6 + 3H^2O^2 = C^6H^3Az^3O^6 + 3[C^{12}H^4(AzH^3)].$$

La *p-tricrésylamine normale*, obtenue par l'action du chlorure cyanurique et de la p-toluidine, cristallise en aiguilles fusibles à 283° (Klason).

2°

Triphénylisomélamine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^{6}$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^{6} = (CAz.C^{6}H^{5})^{3}(AzH)^{3}$.

En se polymérisant, le phénylcyanamide, qu'on prépare par la désulfuration de la monophénylsulfo-urée au moyen de l'oxyde de plomb, engendre le second isomère, la triphénylisomélamine.

Lorsqu'on le chauffe au bain-marie, le phénylcyanamide se liquéfie, perd de l'eau et se transforme, après une heure, en une masse de cristaux étoilés, empâtés dans une substance amorphe, difficilement cristallisable. Par des cristallisations répétées, on obtient de fines aiguilles qui fondent à 185°.

Par l'action de l'aniline sur le bromure de cyanogène, il y a aussi formation du même corps fusible à 185°.

Cette base, facilement soluble dans l'alcool, est peu soluble dans l'eau, qui la décompose par une ébullition prolongée.

Le *sel de platine,*

$$C^{42}H^{18}Az^{6}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

cristallise en petites aiguilles assez solubles dans l'eau.

Le *sel d'or* est soluble dans l'alcool.

Par un contact prolongé ou par une courte ébullition avec les acides, la triphénylisomélamine s'oxyde, perd successivement ses groupes imidés et se transforme finalement en triphénylisocyanurate.

Le *premier terme intermédiaire,*

$$C^{42}H^{18}Az^{6} + H^{2}O^{2} - AzH^{3} = C^{42}H^{17}Az^{5}O^{2},$$

s'obtient en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique étendu et froid. Il se sépare à la longue une substance blanche, cristalline, que des cristallisations successives altèrent, car elle devient de moins en moins soluble dans l'eau et le point de fusion s'élève constamment.

Le *deuxième terme intermédiaire,*

$$C^{42}H^{16}Az^{4}O^{4} = C^{42}H^{18}Az^{2} + 2H^{2}O^{2} - 2AzH^{3}.$$

se forme en chauffant la solution chlorhydrique. La solution s'éclaircit, les alcalis en dégagent de l'ammoniaque et en précipitent un corps cristallin, qui se dépose, dans l'alcool bouillant, sous forme d'aiguilles fusibles à 272°. Son sel de platine est amorphe.

Enfin, *le triphénylcyanurate*,

$$C^{42}H^{15}Az^{3}O^{6} = (C^{12}H^{4})^{3}C^{6}H^{3}Az^{3}O^{6},$$

en atomes

$$C^{21}H^{15}Az^{3}O^{3} = (CAz.C^{6}H^{5})^{3}O^{3},$$

prend naissance lorsqu'on chauffe la base à 150°, en tubes scellés, avec l'acide chlorhydrique. Il fond à 275° et est identique avec le corps qu'on obtient en polymérisant directement le phénylcyanate.

3°

Triphénylamine asymétrique.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^{6}$. Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^{6}$.

Elle prend naissance lorsqu'on désulfure, au moyen de l'oxyde mercurique, la monophénylsulfo-urée, en solution dans l'alcool à 95°, sans addition d'alcali. Après des lavages à l'alcool froid, on obtient une bouillie de cristaux, qu'on dissout dans le chloroforme et qu'on précipite de nouveau par l'addition d'alcool à la solution concentrée.

Elle est en petites aiguilles incolores, fusibles à 217°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, facilement dans les acides, d'où elle est précipitée par les bases.

Le *sel de platine* est en gros cristaux radiés, difficilement solubles, retenant une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel d'or* cristallise dans l'alcool en aiguilles étoilées.

La désulfuration de la phénylsulfo-urée est une opération délicate.

Il faut employer de l'oxyde mercurique récemment précipité ; on sépare par filtration le sulfure de mercure, puis on chauffe au bain-marie et au réfrigérant à reflux le résidu goudronneux, tant qu'il donne avec l'alcool une solution limpide. Après quelque temps, la solution devient laiteuse et ne s'éclaircit qu'à la longue, en déposant une poudre cristalline. On chauffe encore pendant une heure et on termine l'opération comme ci-dessus. Pour avoir un bon rendement, on doit chauffer 7 à 8 heures.

Dans cette désulfuration, il se forme une quantité notable de phénylcyanamide, qui se transforme en triphénylisomélamine, si l'on a soin d'évaporer immédiatement au bain-marie ; en continuant à chauffer, on n'obtient plus cette base, mais la triphénylmélamine, difficilement soluble. Le moindre changement dans la marche de l'opération fait varier les résultats : même en opérant dans une solution neutre, on observe parfois la formation de l'oxy-urée, fusible à 147°, laquelle ne se forme d'ordinaire qu'en solution acide.

L'ébullition de la triphénylamine asymétrique avec l'acide chlorhydrique

concentré détermine aisément son oxydation, avec formation du premier terme d'oxydation, $C^{42}H^{17}Az^{5}O^{2}$. En traitant le soluté acide par un alcali, il se dégage de l'ammoniaque et il se précipite un corps qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 265°.

Le *sel d'or*,

$$C^{42}H^{17}Az^{5}O^{2}.HCl.Au^{2}Cl^{3},$$

se présente sous forme de paillettes réunies en faisceaux.

Le *second terme*,

$$C^{30}H^{11}Az^{3}O^{6},$$

est un corps bien cristallisé, l'*acide diphényl-o-isocyanurique*. On le prépare en chauffant à 150° la base avec l'acide chlorhydrique concentré. Il est à peine soluble dans l'eau et se sépare, par le refroidissement, des produits de la réaction sous forme d'aiguilles. On filtre la solution acide, qui contient l'aniline et l'ammoniaque, on dissout les cristaux dans l'ammoniaque, on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser dans l'alcool.

Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, fond à 261°.

Le *sel d'argent* s'obtient pur en précipitant le sel de sodium par le nitrate d'argent. En opérant sur une solution ammoniacale, on obtient le *sel double d'argent et d'ammoniaque*, que l'hydrate de sodium décompose avec dégagement d'ammoniaque. Il se forme, par hydratation, d'après l'équation suivante:

$$C^{42}H^{18}Az^{6}+3H^{2}O^{2}=\begin{cases}3C^{12}H^{7}Az+C^{6}H^{3}Az^{3}O^{6}\\2AzH^{3}+C^{42}H^{15}Az^{3}O^{6}\\C^{12}H^{7}Az+2AzH^{3}+C^{30}H^{11}Az^{3}O^{6}.\end{cases}$$

Vers 280°, l'acide chlorhydrique concentré le dédouble en aniline, ammoniaque et acide carbonique.

Les acides précédents ne se forment pas immédiatement par l'action de l'eau sur les trois phénylmélamines, mais il y a des termes intermédiaires d'oxydation. Ceux qui correspondent au composé normal sont peu connus. Toutefois, Laurent paraît avoir eu entre les mains celui qu'on obtient par la réaction de l'aniline sur le chlorure de cyanogène (Hofmann).

Tétraphénylmélamine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \dots\ C^{54}H^{22}Az^{6}=(C^{12}H^{4})^{4}.C^{6}H^{6}Az^{6}.\\\text{Atom.}\ \dots\ C^{27}H^{22}Az^{6}=(AzH)^{2}.C^{3}.(AzC^{6}H^{5})^{4}.\end{cases}$$

Lorsqu'on chauffe la mélaniline ou diphényl-guanidine à 170°, il se dégage de l'ammoniaque et de l'aniline, et l'on obtient une masse cassante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, donnant finalement, après purification, des

cristaux feutrés, aiguillés, fusibles à 217°, peu solubles dans l'éther (Hofmann).

En dirigeant un courant de chlorure de cyanogène dans de l'aniline refroidie, c'est la diphénylguanidine qui prend naissance (Weith et Schroeder); mais si l'on opère sur l'aniline bouillante, c'est la tétraphénylmélamine qu'on obtient. On l'isole en traitant le produit brut par l'alcool bouillant.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, la base se dédouble en ammoniaque, aniline et acide carbonique, sans traces de diphénylamine. Avec l'acide sulfurique concentré, il y a dissolution à chaud et formation d'acide sulfanilique.

La potasse, à une température élevée, engendre de l'ammoniaque, de l'aniline et de la diphénylamine. La distillation sèche conduit à un résultat analogue.

Le dédoublement par les acides est un phénomène d'hydratation :

$$C^{54}H^{22}Az^{6} + 6H^{2}O^{2} = 3C^{2}O^{4} + 2AzH^{3} + 4C^{12}H^{7}Az.$$

Le *chloroplatinate de tétraphénylmélamine* a pour formule :

$$C^{54}H^{22}Az^{6}.HCl.PtCl^{2}.$$

II

Tétraphényltoluylène-guanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{66}H^{30}Az^{6}$.
Atom. . . $C^{33}H^{30}Az^{6} = CH^{3}.C^{6}H^{3}[AzH.C(AzC^{6}H^{5}).AzH.C^{6}H^{5}]^{2}$.

Elle se forme lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique concentré le diphényltoluylène-disulfocarbamide, dernier corps qui résulte de l'action de l'essence de moutarde phénylée sur la toluylène-diamine (Lussy).

Le *chlorhydrate* est en cristaux bruns. Il donne avec le chlorure platinique un *chloroplatinate*, ayant pour formule :

$$C^{66}H^{30}Az^{6}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

Une tétraphényltoluylène-guanidine a été préparée par Tiemann en faisant bouillir avec de l'oxyde de plomb une solution alcoolique, formée de 2 molécules de sulfocarbanilide et 1 molécule de toluylène-diamine.

La base libre se sépare sous forme d'un précipité blanc, volumineux, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution de l'un de ses sels. Elle fond à 76°, et se solidifie en une masse claire, résineuse, cassante. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, mais elle ne cristallise pas dans ces dissolvants.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{66}H^{30}Az^{6}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4},$$

III

Phénanthrène-quinon-diguanyle.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^6$.
Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^6 = \begin{matrix} C^6H^4.C:Az.C.AzH.AzH^2 \\ \dot{C}^6H^4.\dot{C}:Az.C.AzH.AzH^2. \end{matrix}$

On fait bouillir pendant quelque temps, dans un appareil à reflux, 1 molécule de phénanthrène-quinon, en solution aloolique, avec 2 molécules de carbonate de guanidine, dissous dans l'eau. Par le refroidissement, il se dépose de petits prismes jaunes, qui attirent vivement l'acide carbonique de l'air. Cette base se décompose vers 200°.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{32}H^{14}Az^6.2HCl,$$

cristallise en longues aiguilles (Wense).

IV

Benzyle-diguanyle.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{16}Az^6$.
Atom. . . $C^{16}H^{16}Az^6$.

Se prépare comme le composé précédent, avec 1 molécule de benzyle pour 2 molécules de carbonate de guanidine.

Longues aiguilles, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{16}Az^6.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

cristallise en cubes (Wense).

Le *benzyle-monoguanyle*,

$$C^{30}H^{15}Az^3O^2,$$

en atomes

$$C^{15}H^{13}Az^3O = \begin{matrix} C^6H^5.C:Az.C.AzH.AzH^2 \\ | \\ C^6H^5.C:O. \end{matrix}$$

se prépare de la même manière, mais en opérant sur des quantités équimoléculaires de benzine et de carbonate de guanidine.

Lamelles allongées, incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool (Wense).

V

Bases de Biedermann.

Par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur la monophtalylphénylène diamine, on obtient de la diphthaléine et le chlorhydrate d'une base nouvelle,

$$2HCl.C^{68}H^{28}Az^{6}O^{8}.$$

Le *chloroplatinate*, qui est cristallisable, a pour formule,

$$C^{68}H^{28}Az^{6}O^{8}.2HCl.Pt^{2}Cl^{4}.$$

L'acide chlorhydrique bouillant dédouble la monophtalyltoluylène-diamine en diphtalyltoluylène-diamine et diphtalyltritoluylène-diamine.

La base $C^{74}H^{34}Az^{6}O^{8}$, en atomes

$$C^{37}H^{34}Az^{6}O^{4}=(C^{6}H^{5}.C^{2}O^{2})^{2}.Az^{6}H^{8}(C^{7}H^{6})^{3},$$

est très soluble dans l'eau et difficile à purifier.

Le *chlorhydrate* cristallise en belles lames rhombiques.

Le *chloroplatinate* est jaune rougeâtre.

VI

Triœnanthylidène-dirosaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{122}H^{74}Az^{6}$.
Atom . . . $C^{61}H^{74}Az^{6}$.

Dérivé obtenu par Schiff en attaquant l'acétate de rosaniline par l'œnanthol.

Schifff a préparé avec cette base deux chloroplatinates, un arséniate et un acétate. Ce dernier, qui a pour formule

$$C^{122}H^{74}Az^{6},2C^{4}H^{4}O^{4},$$

est une masse insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, qui se colore en brun-violet.

IV

BASES CONTENANT HUIT ÉQUIVALENTS D'AZOTE.

Carboamidotétraimidobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{50}H^{28}Az^{8}$.
Atom. . . $C^{25}H^{28}Az^{8} = (AzH^{2}.C^{6}H^{4}.AzH^{4})^{4}.C$.

Composé obtenu par Hübner en réduisant à chaud, par le zinc et l'acide chlorhydrique, le carbo-p-nitrotétraimidobenzol (dérivé de la p-nitraniline et de l'iodure de cyanogène).

Il est sous forme de cristaux, fusibles à 158°, très solubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate*, qui cristallise en fins cristaux, a pour formule :

$$C^{50}H^{28}Az^{8}.8HCl.$$

ADDITIONS

Formation des méthylamines[1].

Duvillier et Buisine ont démontré qu'en chauffant à 100°, en vase clos, une solution d'ammoniaque dans l'esprit de bois avec l'azotate de méthyle, il se fait de la monométhylamine, accompagnée d'un peu de tétraméthylammonium, avec des traces de di et de triméthylamines ; en substituant la méthylamine à l'ammoniaque, il se forme presque exclusivement de l'azotate de tétraméthylammonium.

Fait-on passer un courant de gaz ammoniac dans de l'azotate de méthyle, additionné d'un dixième de son volume d'alcool méthylique, et renfermé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, le gaz est absorbé et le liquide s'échauffe. Si, lorsque l'absorption est terminée, on distille pour séparer l'ammoniaque libre et l'alcool méthylique, et si l'on ajoute alors de la potasse en excès, les ammoniaques composées se dégagent. La liqueur très alcaline, qui reste dans le ballon, étant exactement neutralisée par l'acide azotique, la majeure partie du nitre formé s'élimine par cristallisations successives ; les eaux mères sirupeuses, traitées par l'alcool absolu bouillant, abandonnent à l'évaporation un résidu qu'on reprend par l'alcool absolu bouillant : il se dépose, par le refroidissement, de l'azotate de tétraméthylammonium, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu.

Le traitement par le gaz ammoniac donne le rendement proportionnel suivant :

Ammoniaque.	5 parties
Oxyde de tétraméthylammonium.	3 —
Monométhylamine.	2 —
Di et triméthylamines.	petites quantités.

La prépondérance appartient à l'oxyde de tétraméthylammonium, corps qui sert, comme on sait, à la préparation de la triméthylamine pure.

Le gaz ammoniac agit donc sur le nitrate d'éthyle à la manière de l'iodure de méthyle sur une solution ammoniacale, suivant la méthode d'Hofmann.

1. Duvillier et Malbot. *Ann. Phys. et Chim.*, t. X, 284 ; 6e série.

On sait que Carey-Lea a fait voir que lorsqu'on abandonne, dans un flacon, volumes égaux d'ammoniaque aqueuse et d'azotate de méthyle, la liqueur contient, après 5 à 6 jours, les trois méthylamines, surtout la monométhylamine.

En abandonnant le mélange à lui-même pendant six semaines et en se servant d'une solution concentrée d'ammoniaque, il y a formation d'oxyde de tétraméthylammonium, comme l'indique le tableau suivant :

Di et triméthylamines.	1	partie
Oxyde de tétraméthylammonium.	6	parties
Ammoniaque libre.	10	—
Monométhylamine	13	—

Ainsi, en réagissant à froid sur l'azotate de méthyle, l'ammoniaque aqueuse fournit une quantité d'oxyde représentant le tiers environ de la totalité des quatre bases méthylées qui prennent naissance dans cette réaction.

En opérant en vase clos, la réaction est accélérée, mais les proportions précédentes sont à peu près conservées (D. et M.).

Camphylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{19}Az = C^{20}H^{16}(AzH^{3})$.
Atom. . . $C^{10}H^{19}Az$.

Elle prend naissance lorsqu'on réduit l'anhydride du camphoroxime, $C^{20}H^{15}Az$, par le zinc et l'acide sulfurique ; ou mieux, au moyen du sodium et de l'alcool (Goldschmidt).

On dissout 5 parties d'anhydride dans l'alcool, on ajoute du sodium en morceaux, tant qu'il se produit une réaction. On jette la masse dans l'eau, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on dissout dans l'éther l'excès d'anhydride ; on ajoute de la soude, on concentre au bain-marie et on entraîne la base dans un courant de vapeur d'eau.

La camphylamine est un liquide incolore, qui bout sans altération à 194-196°.

Elle donne des sels avec les acides étendus. Abandonnée à l'air, elle se transforme en une masse cireuse, qui n'est autre chose qu'un carbonate (G.).

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{19}Az.HCl.PtCl^{2},$$

est en paillettes dorées, qui se décomposent au-dessus de 200°, sans entrer en fusion.

Le *chloromercurate*,

$$C^{20}H^{19}Az.HCl,2HgCl,$$

est en paillettes brillantes, orthorhombiques.

L'*oxalate acide*,

$$C^{20}H^{19}Az,C^4H^2O^8 + Aq,$$

s'obtient en ajoutant de l'acide oxalique à une dissolution de la base dans l'acide chlorhydrique. Il se présente sous forme de cristaux orthorhombiques, peu solubles dans l'eau froide, fondant à 194°.

Le *sulfate*,

$$2(C^{20}H^{19}Az).S^2H^2O^8 + H^2O^2,$$

cristallise en grands prismes rhombiques, pyramidés.

Le *bichromate*,

$$C^{20}H^{19}Az.HCr^2O^7,$$

cristallise en paillettes d'un rouge orangé, qui commencent à s'altérer vers 70°.

Le *sel d'or* est en paillettes jaunes, tandis que le *picrate* est en petites aiguilles, qui se détruisent à 194°.

Le sulfure de carbone réagit immédiatement sur la camphylamine, en formant un composé solide, le *camphyldithiocarbonate de camphylamine*, corps fusible à 116°, que la soude transforme en camphyldithiocarbonate de sodium,

$$C^{20}H^{18}NaAz.C^2S^4 + 3H^2O^2.$$

Avec le sublimé, il se forme une petite quantité de sulfocyanate de camphyle qui se convertit, sous l'influence de l'aniline, en camphylphénylthio-urée.

La *camphylphénylthio-urée*,

$$C^2H^2(C^{20}H^7.C^{12}H^5)Az^2S^2,$$

en atomes

$$CS\left\langle\begin{matrix} AzH.C^6H^5 \\ AzH.C^{10}H^7, \end{matrix}\right.$$

est du reste le produit de la combinaison directe, à poids moléculaires, de la camphylamine et du sulfocyanate de phényle.

Elle cristallise en petits prismes brillants, durs, incolores, solubles dans l'alcool et dans la benzine, fondant à 118°.

Des faits qui précèdent, Goldschmidt et Schuhlof tirent cette conclusion : la camphylamine est une base primaire.

Métanitrodiméthylaniline ET métanitrodiéthylaniline[1].

MÉTANITRODIMÉTHYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^2[C^{12}H^6(AzO^4)Az]$.
Atom. . . $C^6H^4(AzO^2)\left[Az\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right]$.

$[Az(CH^3)^2 : (AzO^2) = 1 : 3.]$

Syn. : *Diméthyl-m-phénylène-diamine.*

On dissout 200 grammes de diméthylaniline dans 4 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. ; on ajoute à la dissolution un mélange formé de 193 grammes d'acide nitrique à 38° B. et de 600 grammes d'acide sulfurique, en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 50. On abandonne le tout pendant 5 à 6 heures et on le mélange à 10 litres d'eau glacée : il se sépare de la p-nitro-diméthylaniline. Après filtration et addition de carbonate de sodium, il se dépose encore une nouvelle quantité de dérivé paranitré, et, à un certain moment, le liquide commence à précipiter en rouge. On filtre alors, on neutralise complètement par le carbonate alcalin, ce qui détermine la précipitation de m-nitro-diméthylaniline, avec du sulfate de sodium. On opère la séparation par l'alcool et on purifie le corps nitré par cristallisation.

La métanitrodiméthylaniline cristallise en prismes rouges, volumineux, fusibles à 60-61°, passant à la distillation à 280-285°. Le rendement est de 80-85 % du poids de la diméthylaniline.

Méta-amidodiméthylaniline.

Formules { Équiv. . . $(C^2H^2)^2[C^{12}H^6(AzH^2)Az]$.
Atom. . . $C^6H^4\begin{matrix}\diagup AzH^2.\\ \diagdown Az(CH^3)^2.\end{matrix}$

Le dérivé précédent est réduit au bain-marie par le fer et l'acide chlorhydrique. On précipite le fer par la soude, on filtre, on lave le précipité à l'eau bouillante, on réunit les liqueurs filtrées et on les épuise par l'éther. Après dessiccation sur le chlorure de calcium, on évapore l'éther et on distille le résidu dans un courant d'hydrogène.

La base libre est un liquide huileux, qui se colore rapidement à l'air. Elle bout à 268-270°, sous la pression de $0^m,74$; sa densité à 25° est égale à 0,995. Ses sels cristallisent aisément.

1. A. Groll. *Soc. chim.*, t. XLVII, p. 210, 1887.

L'acide nitreux la transforme en une matière colorante rouge, analogue au brun Bismarck; le chlorure de diazobenzine, en une chrysoïdine diméthylée, donnant en teinture des nuances plus rougeâtres que la chrysoïdine ordinaire.

MÉTANITRODIÉTHYLANILINE.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^4)^2[C^{12}H^6(AzO^4)Az]$.
Atom. . . $C^6H^4 < \begin{matrix} AzO^2 \\ Az(C^2H^5)^2 \end{matrix}$.

Elle se prépare, comme l'amine diméthylée, au moyen de la diéthylaniline.
Liquide d'un jaune foncé, qui passe à la distillation à 288-290°.

Méta-amidodiéthylaniline.

Formules { Équiv. . . $(C^4H^4)^2[C^{12}H^6(AzH^2)Az]$.
Atom. . . $C^6H^4 < \begin{matrix} AzH^2 \\ Az(C^2H^5)^2 \end{matrix}$.

Syn. : *Diéthyl-m-phénylène-diamine.*

On la prépare et on l'isole comme son homologue inférieur.
Huile jaunâtre, bouillant à 276-278°, possédant des propriétés analogues à celles de l'amine diméthylée.

Tribenzylamine[1].

Iodure de tribenzylméthylammonium.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^6)^3AzH^3.C^2H^3I$.
Atom. . . $(C^7H^7)^3Az.C^2H^3I$.

Il se prépare en faisant réagir à 100° l'iodure de méthyle sur la tribenzylamine.
Il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 184°, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.
Attaqué par l'eau et l'oxyde d'argent, il fournit l'hydrate correspondant,

$$(C^{14}H^6)^3AzH^3.C^2H^3O,HO,$$

masse cristalline blanche, non déliquescente, assez soluble dans l'eau.

1. A. Marquardt. *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. XIX, 1027.

Le *chloroplatinate*,

$$(C^{14}A^{6})^{3}AzH^{3}.C^{2}H^{3}Cl)^{2}Pt^{2}Cl^{4},$$

est insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool ; il fond à 197°.

L'*hydrate du tribenzylméthylammonium* se dédouble à chaud en tribenzylamine et alcool méthylique :

$$(C^{14}H^{6})^{3}AzH^{3}.C^{2}H^{3}O.HO = C^{2}H^{4}O^{2} + (C^{14}H^{6})^{3}AzH^{3}.$$

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps, à 150°, la tribenzylamine et l'iodure de méthyle, on obtient les deux iodures suivants :

$$(C^{14}H^{6})^{3}AzH^{3} + 4C^{2}H^{3}I = 3C^{14}H^{7}I + (C^{2}H^{2})^{4}AzH^{4}I.$$

Iodure de tribenzyléthylammonium.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^{6})^{3}AzH^{3}.C^{4}H^{5}I$.
Atom. . . $(C^{7}H^{7})^{3}Az.C^{2}H^{5}I$.

Se prépare comme le dérivé méthylé.

Cristaux incolores, fondant à 190°.

A une haute température, en présence d'un excès d'éther éthyliodhydrique, on obtient, comme précédemment, de l'iodure de benzyle.

Iodure de tribenzylisopropylammonium.

Formules { Équiv. . . $(C^{14}H^{6})^{3}AzH^{3}.C^{6}H^{7}I$.
Atom. . . $(C^{7}H^{7})^{3}Az.C^{3}H^{7}I$.

On chauffe la base et l'iodure isopropylique à 120°.

Aiguilles fusibles à 170°.

Avec l'iodure normal, on n'obtient pas d'iodure de tribenzylpropylammonium, mais un mélange d'iodures de tétrapropylammonium et de benzyltripropylammonium, corps difficiles à séparer.

Tribenzylamine et chlorure de benzyle.

Ces deux corps, qui sont sans action l'un sur l'autre à 100°, réagissent à la température de 150° : il se forme de l'acide chlorhydrique, qui décompose partiellement la tribenzylamine, avec production de chlorhydrate de dibenzylamine.

Trinitrotribenzylamine.

Formules { Équiv. . . $[C^{14}H^5(AzO^4)]^3AzH^3$.
Atom. . . $[C^7H^6(AzO^2)]^3Az$.

On dissout à froid une partie de tribenzylamine dans un mélange formé de 2 parties d'acide nitrique et 5 parties d'acide sulfurique ; on précipite par l'eau glacée. Épuisé par l'alcool bouillant, le précipité abandonne à l'acide acétique cristallisable des cristaux incolores, fusibles à 159°, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Ethylène-p-phénylène-diamine [1].

Formules { Équiv. . . $(C^4H^4)^2[C^{12}H^6(AzH^2)Az]$.
Atom. . . $C^6H^4 \langle {AzH^2 \atop Az(C^2H^5)^2}$.

On chauffe en tubes scellés, à 100-110°, pendant 3 ou 4 heures, 14 parties de p-nitraniline, 11 parties de bromure d'éthyle et 6 parties de potasse caustique, dissoute dans l'alcool ; on verse dans l'eau, on filtre et on reprend le résidu par une petite quantité d'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose de la p-nitro-éthylaniline cristallisée, qu'on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on ajoute un excès de potasse et on épuise par l'éther. On évapore l'éther, on transforme le résidu en chlorhydrate, sel qu'on purifie par cristallisation. On obtient ainsi des paillettes nacrées, qu'on décompose par la potasse, ce qui fournit la base libre ; on distille celle-ci dans un courant d'hydrogène.

L'éthyl-p-phénylène-diamine est une huile jaune clair, bouillant à 261-262°, sous la pression de $0^m,746$; elle est insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Oxydée, en présence des phénols, elle engendre des matières colorantes dérivant de l'indophénol. Avec le phénol ordinaire ou l'α-naphtol, par exemple, elle donne naissance à une poudre d'un bleu foncé, pouvant teindre la soie en bleu foncé ; avec le β-naphtol, on obtient une nuance rougeâtre ; avec la résorcine, un bleu noir.

1. Schweitzer. *Deuts. chem. Gesellschaft*, t. XIX, 149.

Dérivés de la phénylhydrazine[1].

Benzophénone-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{16}Az^2 = C^{26}H^8(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{19}H^{16}Az^2 = (C^6H^5)^2C.Az^2H(C^6H^5)$.

Le benzophénone et la phénylhydrazine réagissent d'après l'équation suivante :

$$C^{26}H^{10}Az^2 + C^{12}H^8Az^2 = H^2O^2 + C^{38}H^{16}Az^2.$$

On chauffe au bain-marie un mélange d'alcool, de benzophénone et de phénylhydrazine.

Aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 157°, que l'acide chlorhydrique dédouble à chaud en ses deux générateurs.

Benzoïne-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{18}Az^2O^2 = C^{28}H^{10}O^2(C^{12}H^8Az^2)$.
Atom. . . $C^{20}H^{18}Az^2O = \begin{matrix} C^6H^5.C.Az^2H.C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5.C.H.OH. \end{matrix}$

Se prépare comme le corps précédent.

Aiguilles fondant à 155°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

Benzyle-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{52}H^{22}Az^4 = C^{28}H^6.(C^{12}H^8Az^2)^2$.
Atom. . . $C^{26}H^{22}Az^4 = \begin{matrix} C^6H^5.C.Az^2H.C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5.C.Az^2H.C^6H^5. \end{matrix}$

Fines aiguilles, fusibles à 220°, qu'on obtient en faisant réagir, à la température du bain-marie, une solution alcoolique de benzyle sur le chlorhydrate de phénylhydrazine.

Glyoxal-diphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^4$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^4 = \begin{matrix} CH.Az^2H.C^6H^5 \\ | \\ CH.Az^2H.C^6H^5. \end{matrix}$

1. Pickel. *Liebig's Ann. der Chem.*, t. 232; p. 228.

On chauffe doucement du chlorhydrate de phénylhydrazine avec du glyoxal ou avec sa combinaison bisulfitique, en présence d'une solution aqueuse d'acétate de sodium.

Aiguilles ou lamelles, fusibles à 169-170°, se décomposant à une température un peu plus élevée.

Ce dérivé se comporte comme une base monoacide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{14}Az^{4}.HCl,$$

fond à 155-156° ; il est peu stable, car l'eau le dissocie.

Le *sulfate* est en cristaux rougeâtres.

Nitrobenzylidène-phénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}(AzO^{4})Az = C^{14}H^{5}(AzO^{4}).C^{12}H^{8}Az^{2}$.
Formules { Atom. . . $C^{13}H^{11}(AzO^{2})Az = (AzO^{2})C^{6}H^{4}.CH.Az^{2}H.C^{6}H^{5}$.

Les trois aldéhydes benzoïques mononitrées, $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2}$, s'unissent à la phénylhydrazine pour engendrer des combinaisons cristallisées :

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2} + C^{12}H^{8}Az^{2} = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{11}(AzO^{4})Az^{2}.$$

Le *dérivé ortho* fond à 155° ; le *méta*, à 121° ; le *para*, à 153°.

Phtalylphénylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{10}Az^{2}O^{4} = C^{16}H^{2}O^{4}(C^{12}H^{8}Az^{2})$.
Formules { Atom. . . $C^{14}H^{10}Az^{2}O^{2} = C^{6}H^{4}.C^{2}O^{2}.Az^{2}H.C^{6}H^{5}$.

Se prépare au moyen de la phénylhydrazine et du chlorure de phtalyle.

Aiguilles jaunes, fusibles à 178°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool chaud, la benzine et le chloroforme.

Phénylhydrazine ET **bromacétophénone** [1].

Lorsqu'on fait réagir, à la température de la glace fondante, des solutés alcooliques de phénylhydrazine (2 molécules), et de bromacétophénone (1 molécule), la réaction se fait avec énergie : il se dépose des aiguilles jaunes, soyeuses, fusibles à 157°, ayant pour formule

$$C^{28}H^{12}Az^{2}.$$

1. O. Hesse. *Liebig's Ann. der Chem.*, t. 232, p. 234-236.

Ce dérivé est très soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther acétique ; il est peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther de pétrole ; les acides minéraux le décomposent immédiatement.

Naphtylhydrazines [1].

1°

α-NAPHTYLHYDRAZINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}Az^2 = AzH(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{10}H^{10}Az^2$.

Elle résulte de l'union de la naphtylamine-α avec l'oxyammoniaque, moins une molécule d'eau :

$$AzH^5O^2 + C^{20}H^9Az = H^2O^2 + AzH(C^{20}H^9Az).$$

On triture, avec son poids d'acide chlorhydrique concentré, 50 parties de naphtylamine, on ajoute 400 parties d'acide chlorhydrique, d'une densité de 1,10 ; après avoir fortement refroidi le mélange, on l'additionne d'une quantité calculée de nitrite de sodium. Il y a formation d'un liquide brun, qui renferme en solution le chlorure diazoïque.

La solution filtrée est versée, goutte à goutte, dans de l'acide chlorhydrique froid, contenant 250 parties de chlorure stanneux, ce qui détermine la formation d'un précipité jaune-brun. En chauffant le tout au bain-marie, jusqu'à dissolution complète, on obtient un liquide incolore, qui laisse bientôt déposer du chlorhydrate de naphtylhydrazine. En décomposant ce sel par la soude, il se dépose, par le refroidissement, une masse cristalline, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'α-naphtylhydrazine est en cristaux fusibles à 116-117° (non corr.), distillant vers 203°, sous la pression de 20 millimètres, elle ne peut être distillée, à la pression normale, sans décomposition.

Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, surtout dans la benzine et le chloroforme.

Elle réduit à froid les solutions alcalines de cuivre, d'argent et de mercure; elle s'unit aux aldéhydes, aux acétones, aux anhydrides d'acides, au sulfure de carbone et aux sénévols. Avec l'iodure de méthyle, vers 60°, elle fournit un mélange de plusieurs combinaisons cristallisées.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{10}Az^2.HCl,$$

1. E. Fischer. *Liebig's Ann. der Chem.*, t. 232, p. 236.

est en lamelles, peu solubles dans l'acide chlorhydrique, assez solubles dans l'eau.

Le *sulfate neutre* cristallise en fines aiguilles soyeuses.

Le *nitrate* et l'*oxalate* cristallisent également en aiguilles.

Lorsqu'on mélange à froid des solutions aqueuses de chlorhydrate de naphtylhydrazine et de nitrite de sodium, il se dépose des cristaux solubles dans l'éther, constituant un dérivé nitrosé, très instable, présentant la réaction de Liebermann.

En ajoutant le nitrite dans une solution chlorhydrique de la base hydrazinique, il se forme un liquide huileux, volatil dans la vapeur d'eau, sans doute le *diazonaphtalinimide*,

$$C^{10}H^7Az^3.$$

Acide α-naphtylhydrazine-pyruvique.

Formules { Équiv . . $C^6H^2O^4(C^{20}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^7.Az^2H : C \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H. \end{cases}$

On mélange simplement l'acide pyruvique avec l'α-naphtylhydrazine ou avec l'un de ses sels.

Aiguilles soyeuses, fusibles à 159° (non corr.), en se décomposant.

Acétone-α-naphtylhydrazine.

Formules { Équiv. . . $C^6H^4(C^{20}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^7.Az^2H.C(CH^3)^2$.

On dissout la base dans l'acétone et on précipite par l'eau :

$$C^6H^6O^2 + C^{20}H^{10}Az^2 = H^2O^2 + C^6H^4(C^{20}H^{10}Az^2).$$

Cristaux fusibles à 74°, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acétone.

2°

β-NAPHTYLHYDRAZINE.

Ce dérivé, qui se prépare comme l'isomère α, avec la β-naphtylamine, cristallise en lamelles incolores, peu solubles dans l'éther, très solubles dans l'al-

cool chaud, la benzine et le chloroforme ; il fond à 124-125°, et ne peut être distillé sans décomposition, même sous pression réduite.

Le *chlorhydrate*, le *nitrate*, le *sulfate* et l'*oxalate* cristallisent avec facilité.

Camphophénylhydrazine.

On dissout à froid une partie de camphre dans l'alcool, on ajoute une partie et demie de chlorhydrate de phénylhydrazine et 2 parties d'acétate sodique, dissous dans 10 parties d'eau. Le tout étant dissous dans l'alcool, on chauffe pendant 2 heures dans un appareil à reflux; on distille l'alcool et on reprend le résidu par l'éther ; on évapore celui-ci, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille dans le vide. Il passe un liquide qui bout à 235-245°, sous la pression de 170 millimètres, non solidifiable à 15°. Sa solution éthérée, traitée par le gaz chlorhydrique, engendre du chlorhydrate de phénylhydrazine.

Le camphre bromé, qui n'a pas d'action sur l'hydroxylamine, réagit vivement sur la phénylhydrazine : même en présence d'un dissolvant, on n'obtient que du bromhydrate de phénylhydrazine et des composés résineux (Balbiano).

Naphtostyrile [1].

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{7}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{11}H^{7}AzO = C^{10}H^{6} \langle {CO \atop AzH}$.

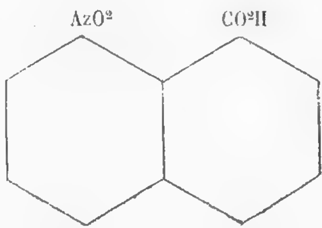
Syn. : *amido-α-naphtoïde.*

Lorsqu'on ajoute un excès d'acide nitrique fumant dans une solution acétique et concentrée d'acide α-naphtoïque, puis qu'on chauffe le tout au bain-marie, il se sépare par refroidissement de l'acide α-naphtoïque mononitré, fusible à 239°. On étend d'eau la liqueur mère, on dissout le précipité formé dans du carbonate de soude et on précipite par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, il se dépose d'abord l'acide fusible à 239°, puis, par concentration, un isomère qui fond à 215° seulement. Ce dernier cristallise dans l'alcool en prismes incolores, se dissolvant à froid dans 259 parties d'eau, mais beaucoup plus soluble à chaud.

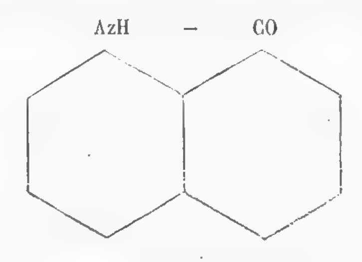
Pour réduire l'acide fusible à 215°, on le dissout dans l'ammoniaque, on ajoute une quantité calculée de sulfate ferreux, on filtre et on acidifie avec l'acide acétique : il se sépare, par le repos, des aiguilles violettes, fusibles à 178°, se sublimant en aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

1. Ekstrand. *Soc. chim.*, t. XL, 621 ; t. XLVII, 223.

En représentant l'acide nitronaphtoïque, fusible à 215°, par le schéma suivant,



l'anhydride de cet acide amidé sera représenté ainsi qu'il suit :



Monochloro-naphtostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^6ClAzO^2$.
Atom. . . $C^{11}H^6ClAzO = C^{10}H^5Cl(AzH).CO$.

On attaque l'acide nitronaphtoïque par l'étain et l'acide chlorhydrique, en présence de l'alcool, à la chaleur du bain-marie :

$$C^{22}H^7(AzO^4)O^4 + 2H^2 + HCl = 3H^2O^2 + C^{22}H^6ClAzO^2.$$

Petites aiguilles jaunes, fusibles à 251°, insolubles dans l'ammoniaque.

Dichloronaphtostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^5Cl^2AzO^2$.
Atom. . . $C^{11}H^5Cl^2AzO = C^{10}H^4Cl^2(AzH).CO$.

Obtenu en chauffant à 145-150°, pendant deux heures, en tube scellé, un mélange d'acide nitronaphtoïque et d'acide chlorhydrique fumant.

Longues aiguilles, d'un jaune d'or, cristallisant dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à 264-265°. Les deux équations suivantes rendent compte de la formation de ce dérivé dichloré :

$$C^{22}H^7(AzO^4)O^4 + 6HCl = C^{22}H^7AzO^2 + 3H^2O^2 + 3Cl^2.$$
$$C^{23}H^7AzO^2 + 3Cl^2 = 2HCl + Cl^2 + C^{22}H^5Cl^2AzO^2.$$

Monobromonaphtostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^6BrAzO^2$.
Atom. . . $C^{11}H^6BrAzO = C^{10}H^5Br(AzH).CO$.

On attaque par l'acide nitrique fumant l'acide monobromo-α-naphtoïque, fusible à 246°, ce qui fournit un dérivé monobromé, qu'on purifie par dissolution dans l'ammoniaque, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisation dans l'alcool. On le traite par le sulfate ferreux, en solution ammoniacale, d'où résulte un dérivé amidé, que l'alcool convertit à l'ébullition en monobromonaphtostyrile, corps fusible à 257°.

Dibromonaphtostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^5Br^2AzO^2$.
Atom. . . $C^{11}H^5Br^2AzO = C^{10}H^4Br^2(AzH).CO$.

Se forme par l'action prolongée du brome en excès sur un mélange de naphtostyrile et d'eau, à la température du bain-marie.

Aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 268-270°.

Acétonaphtostyrile.

Formules { Équiv. . . $C^4H^2O^2(C^{22}H^7AzO^2)$.
Atom. . . $C^{10}H^6(Az.C^2H^3O).CO$.

On chauffe au bain-marie l'acide amidonaphtoïque avec un excès d'anhydride acétique.

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, longues, fusibles à 125°.

Le *dibromacétonaphtostyrile*,

$$C^4H^2O^2(C^{22}H^5Br^2AzO^2),$$

se prépare en chauffant à l'ébullition, pendant 5 heures, un mélange de dibromonaphtostyrile et d'anhydride acétique.

Il se dépose sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 185°.

Action de l'aniline sur l'orcine.

PHÉNYL-M-OXYCRÉSYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}AzO^2 = C^{14}H^6O^2(C^{12}H^7Az)$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}AzO = C^7H^6(OH)AzH.C^6H^5$.

Ce dérivé se prépare en chauffant pendant huit heures, à 260-270°, une partie d'orcine avec deux parties d'aniline et une partie de chlorure de calcium déshydraté ; on décante le chlorure de calcium et on soumet à la distillation fractionnée le produit de la réaction. Ce qui passe à 330-370° est purifié par distillation dans un courant de vapeur d'eau, puis par cristallisation dans l'alcool. On obtient finalement des aiguilles incolores, fusibles à 79°, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique, la benzine, beaucoup moins dans l'éther de pétrole, bouillant sans altération à 345°.

Distillé sur de la poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène, cette base se convertit en *phényl-m-crésylamine*, corps qui cristallise en fines aiguilles, mamelonnées, distillant à 300-305° (Buch et Zega).

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{13}AzO^2.HCl,$$

est sous forme d'une poudre blanche, cristalline.

DIPHÉNYL-M-CRÉSYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{18}Az^2 = C^{14}H^4(C^{12}H^7Az)^2$.
Atom. . . $C^{19}H^{18}Az^2 = C^7H^6(AzH.C^6H^5)^2$.

On chauffe pendant vingt heures, à 220°, une partie d'orcine avec 4 parties d'aniline et du chlorure de calcium. On lave le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique faible et chaud, puis avec de la soude, et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique bouillant :

$$C^{14}H^8O^4 + 2C^{12}H^7Az = 2H^2O^2 + C^{14}H^4(C^{12}H^7Az)^2.$$

Elle cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 105°, assez solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, le sulfure de carbone.

Le *dérivé diacétylé*,

$$2C^4H^2O^2(C^{38}H^{18}Az^2),$$

en atomes

$$C^7H^6\left(Az \lessgtr {C^6H^5 \atop C^2H^3O}\right)^2,$$

cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 60°.

Le *dérivé dibenzoylé*,

$$2C^{14}H^4O^2(C^{38}H^{18}Az^2),$$

en atomes

$$C^7H^6\left(Az \lessgtr {C^6H^5 \atop C^7H^5O}\right)^2,$$

est sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 190-191°.

Le *dérivé dinitrosé*,

$$C^{38}H^{16}(AzO^2)^2Az^2,$$

en atomes

$$C^7H^6\left(Az \lessgtr {C^6H^5 \atop AzO}\right)^2,$$

est en aiguilles jaunes, qui fondent en se décomposant à 170°.

Le *dérivé diméthylé*,

$$(C^2H^2)^2(C^{38}H^{18}Az^2),$$

en atomes

$$C^7H^6\left(Az \lessgtr {C^6H^5 \atop CH^3}\right)^2,$$

est en mamelons cristallins, fusibles à 124° (B. et Z.).

Coprine, sépine ET aposépine.

La triméthylamine et le monochloracétone se combinent avec dégagement de chaleur pour former des cristaux incolores, ayant pour formule

$$C^{12}H^{14}AzO^2Cl.$$

Niemilowicz donne à ce corps le nom de *chlorure de coprine*.

Pour obtenir un rendement convenable, il convient de faire passer un courant de triméthylamine gazeuse dans une solution éthérée, étendue et refroidie

à —10° du monochloracétone. Le sel se précipite en cristaux hygroscopiques, solubles dans l'alcool et l'esprit de bois.

Il précipite en blanc le phosphomolybdate et le phosphotungstate de sodium; avec le tannin en solution concentrée, le précipité blanc est soluble dans un excès d'eau. L'iodure ioduré de potassium fournit un précipité rougeâtre; l'iodure double de bismuth et de potassium, un précipité rouge brique; l'eau de brome, un précipité jaune.

Le *chloroplatinate de coprine*,

$$C^{12}H^{13}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2},$$

est en aiguilles jaune rougeâtre, paraissant appartenir au système clinorhombique. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude.

Le *chloraurate*,

$$C^{12}H^{14}ClAzO^{2}.Au^{2}Cl^{3},$$

est sous forme d'aiguilles ou de prismes d'un jaune d'or, qui fondent sans altération à 139°,5.

Les sels de coprine sont vénéneux et agissent sur le système nerveux à la manière du curare.

Lorsqu'on fait digérer, pendant 48 heures, une solution éthérée d'α-dichlorhydrine glycérique, saturée de triméthylamine, il se sépare des cristaux blancs, constituant, suivant Niemilowicz, un mélange de deux sels, les *chlorhydrates de sépine et d'aposépine*.

Pour effectuer la séparation, on dissout le tout dans l'acide chlorhydrique dilué et on ajoute du chlorure de platine : la sépine est précipitée, tandis que le sel d'aposépine reste dans les eaux mères, d'où on le retire par évaporation; on le purifie ensuite par plusieurs cristallisations.

Le *chloroplatinate de sépine*,

$$C^{12}H^{15}AzCl^{2}O^{2}.PtCl^{2},$$

en atomes

$$[C^{3}H^{6}ClO.Az(CH^{3})^{3}Cl]^{2}Pt.Cl^{4},$$

se présente sous forme de houppes cristallines, d'un jaune clair, à peine solubles dans l'eau froide, davantage dans l'acide chlorhydrique dilué, surtout à chaud.

Le *chloraurate* cristallise en grandes lamelles, très solubles dans l'eau, fondant sans altération à 159-162°.

Le *chloroplatinate d'aposépine*,

$$C^{18}H^{24}Az^{2}O^{2}Cl^{2}+Pt^{2}Cl^{4},$$

en atomes

$$C^{9}H^{24}Az^{2}OCl^{2}+PtCl^{4},$$

cristallise en lamelles d'un rouge aurore, que l'eau décompose en triméthylamine et en chloroplatinate de sépine.

Le *chloraurate*,

$$C^{18}H^{24}Az^2O^2Cl^2 + Au^2Cl^3,$$

est une poudre jaune de soufre, fort peu soluble dans l'eau.

Préparés au moyen des sels platiniques, les *chlorures de sépine* et *d'aposépine* forment des masses blanches, cristallines, très hygroscopiques, présentant les réactions générales des alcaloïdes. Leur action physiologique est moins énergique que celle de la coprine.

Toutes ces bases constituent évidemment des combinaisons analogues à la choline.

Sur l'α-triphénylguanidine.

Préparée au moyen de l'aniline et de la diphénylsulfo-urée symétrique, l'α-triphénylguanidine fond à 143° et reste facilement en surfusion ; en refroidissant rapidement, sa viscosité augmente et elle repasse lentement à l'état solide, sans cristalliser. Elle est alors en masse transparente, fragile, adhérente aux doigts, pulvérisable par le choc ; chauffée lentement, elle se ramollit peu à peu, redevient fluide, sans qu'il soit possible de préciser un point de fusion, puis elle passe à l'état cristallin, en dégageant de la chaleur, surtout au voisinage de 60° ; à la température ordinaire, le retour à l'état cristallin ne s'opère qu'avec lenteur. Cet état particulier et anormal est analogue à celui que prend le soufre par la trempe : on peut le considérer comme une surfusion, le liquide surfondu ayant une viscosité telle, qu'il se rapproche de l'état solide (Giraud).

Sur la glucosamine.

En chauffant pendant quelques heures, au bain-marie, 1 partie de chlorhydrate de glucosamine avec 2 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 3 parties d'acétate de sodium et 22 parties d'eau, Tiemann a obtenu des cristaux jaunes, fusibles à 105°, ayant la composition et les propriétés de la *phénylglucosazone*,

$$C^{36}H^{22}Az^4O^8,$$

que Fischer a préparée au moyen de la phénylhydrazine et du glucose ou du lévulose.

Soumet-on la chitine à l'action prolongée de l'acide bromhydrique con-

centré, en observant les précautions indiquées pour l'obtention du chlorhydrate de glucosamine, on obtient des cristaux incolores, brillants, paraissant appartenir au système clinorhombique et constituant un bromhydrate de glucosamine. Ce sel est très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insoluble dans l'éther (Tiemann).

Le *chlorhydrate* est dextrogyre. D'après les déterminations de Wegscheider, on a :

Pour une solution à 5 % $[\alpha]_D = +74^o64$;
— — à 25 % $[\alpha]_D = +70^o61$.

Le *bromhydrate*, d'après Tiemann et Landolt, est également dextrogyre.

En opérant avec un appareil à pénombre, muni d'un polarisateur de Lippich, et en employant des solutions aqueuses de différentes concentrations, on obtient les résultats suivants, dans un tube de 200 millimètres de longueur :

SOLUTÉS	TENEUR CENTÉSIMALE EN SUBSTANCE ACTIVE	DENSITÉ DU SOLUTÉ A 20°	DÉVIATION D
N° 1	22,555	1,1146	29°,85
N° 2	12,505	1,0601	15°,81
N° 3	5,312	1,0237	6°,55

On déduit de là pour la valeur du pouvoir rotatoire, dans la lumière du sodium à 20° :

1° Solution n° 1 renfermant 77,445 % d'eau $[\alpha]_D = +59^o47$;
2° — n° 2 — 87,495 % d'eau $[\alpha]_D = +59^o63$;
3° — n° 3 — 94,688 % d'eau $[\alpha]_D = +60^o23$.

Ainsi le pouvoir rotatoire augmente légèrement avec la dilution. En désignant par ε la teneur centésimale en eau, le pouvoir rotatoire du bromhydrate de glucosamine est exprimé par l'équation suivante :

$$[\alpha]_D = 55^o21 + 0^o053\,053\,\varepsilon.$$

ISOGLUCOSAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^{13}AzO^{10}$.
Atom. . . $C^6H^{13}AzO^5$.

Elle prend naissance dans la réduction par la poudre de zinc et l'acide acétique de la phénylglucosazone :

$$C^{36}H^{22}Az^4O^8 + H^2O^2 + 3H^2 = C^{12}H^{13}AzO^{10} + AzH^3 + 2C^{12}H^7Az.$$

Quant à la phénylglucosazone, on la prépare en chauffant pendant 1 heure au bain-marie un mélange formé de 100 parties de sucre de canne, 1000 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique; on ajoute ensuite 100 parties de phénylhydrazine et 170 parties d'acétate de sodium, puis on chauffe encore au bain-marie pendant 1 heure 1/2. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles jaunes.

On chauffe, à 40-50°, 1 partie de ce produit avec 6 parties d'alcool et 2 parties d'eau; puis on ajoute 2,5 parties de poudre de zinc, 1 partie d'acide acétique, et on agite le tout. Lorsque la phénylglucosazone, d'abord en suspension, a disparu, on filtre et on traite par l'hydrogène sulfuré; après filtration, on concentre par distillation dans le vide au bain-marie. L'acétate d'isoglucosamine se sépare sous forme d'un sirop, qui finit par cristalliser; on achève de la purifier par une nouvelle cristallisation. Il est alors en fines aiguilles, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, répondant à la formule

$$C^{12}H^{13}AzO^{10}.C^4H^4O^4.$$

Il commence à se décomposer vers 155°.

Le *chlorhydrate* et le *sulfate* sont des liquides sirupeux, incristallisables, très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* est sous forme de flocons jaunes, déliquescents.

Le *picrate* est en petits mamelons jaunes.

L'*oxalate*,

$$C^{12}H^{13}AzO^{10}.C^4H^2O^8,$$

est en beaux cristaux blancs, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, se décomposant entre 140 et 145°.

L'*isoglucosamine libre* est un liquide sirupeux, insoluble dans l'alcool et l'éther. Elle réduit les solutions alcalines de cuivre et le nitrate d'argent ammoniacal; chauffée avec les alcalis, elle brunit et dégage de l'ammoniaque. Elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Traitée par la phénylhydrazine, elle reproduit la phénylglucosazone (E. Fischer).

Son équation génératrice est évidemment la suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} + AzH^3 = H^2O^2 + C^{12}H^{13}AzO^{10}.$$

Action du pyrrol sur l'alloxane.

Lorsqu'on verse quelques gouttes de pyrrol dans une dissolution d'alloxane, le liquide devient bleu violet, puis il se sépare une grande quantité de lamelles soyeuses; avec des liqueurs très étendues, on évite la formation de la matière colorante.

A cet effet, on dissout 11 grammes d'alloxane dans 500 centimètres cubes d'eau tiède, et on ajoute 5 grammes de pyrrol: par le refroidissement, il dépose un corps gris perle, cristallin, difficilement soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'eau froide, l'éther, la benzine, l'éther de pétrole.

Ce composé, qui a pour formule

$$C^{16}H^{7}Az^{3}O^{8},$$

se décompose par la chaleur, sans entrer en fusion. La potasse caustique en dégage de l'ammoniaque : à l'ébullition, le liquide, coloré en jaune brun, abandonne par un acide un corps cristallin, soluble dans l'éther, peu stable, car il se décompose aisément avec production d'une substance amorphe, d'un rouge brun (Ciamician et Magnaghi).

Acide anhydropyridine-sulfurique.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{5}Az.S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{5}H^{5}Az.SO^{3}$. }

En cherchant à préparer les acides pyridine-sulfoniques, au moyen de l'acide chlorosulfurique ou du chlorure de sulfuryle, Wagner a obtenu un corps cristallin, fusible à 155°, ayant la composition ci-dessus.

L'eau et l'alcool le dédoublent en sulfate de pyridine et en acide sulfurique ou acide éthylsulfurique.

Il est aisément soluble dans l'aniline. L'éther précipite de ce soluté du phénylsulfamate d'aniline, en lamelles fusibles à 192°.

Sur l'1-oxypyridine.

L'oxydation de l'éther méthylamidocarbostyrile par le permanganate de potassium fournit un acide oxyquinoléique, qui est identique avec celui qu'on prépare par la fusion de l'acide quinoléique avec la potasse caustique.

Ces deux corps engendrent la même oxypyridine, dans laquelle l'oxygène est dans la position *ortho* par rapport à l'azote, comme dans le carbostyrile (Feer et Königs).

Anilbenzoïne.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{17}AzO^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{17}AzO = \begin{matrix} C^6H^5.C : Az.C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5.CH.OH. \end{matrix}$

On chauffe vers 200°, pendant 3 ou 4 heures, un mélange équimoléculaire d'aniline et de benzoïne. Après refroidissement, on ajoute un peu d'alcool à la masse et on triture avec un agitateur : le tout se prend en un magma cristallin, qu'on essore et qu'on fait recristalliser dans l'alcool. On obtient finalement de grandes aiguilles jaunâtres, fondant à 99°, très solubles dans la benzine, le chloroforme, l'acétone, l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid, l'éther, l'acide acétique.

L'*anilbenzoïne* se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^7Az + C^{28}H^{12}O^4 = H^2O^2 + C^{40}H^{17}AzO^2.$$

Elle fonctionne comme base faible et engendre avec les acides des sels instables.

Lorsqu'à sa solution alcoolique chaude, on ajoute du nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique, il se dépose des lamelles brillantes, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le nouveau composé, qui fond à 140° et qui répond à la formule

$$C^{40}H^{16}(AzO^2)AzO^2,$$

donne avec le phénol et l'acide sulfurique la réaction de Liebermann. Ce dérivé nitrosé ne paraît pas susceptible de se former directement par l'action d'un courant de gaz nitreux sur les solutés d'anilbenzoïne,

L'*acétyl-anilbenzoïne*,

$$C^4H^2O^2(C^{40}H^{17}AzO^2),$$

se prépare aisément en dissolvant à chaud la base dans l'anhydride acétique. Il se dépose, par le refroidissement, de longues aiguilles, fusibles à 153°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acétone. Elle ne prend pas naissance par l'action de l'aniline sur l'acétylbenzoïne.

L'*anilbenzoïne monobromée*,

$$C^{40}H^{16}BrAzO^2,$$

se dépose en cristaux blancs, lorsqu'on additionne de brome une solution éthérée d'anilbenzoïne.

Elle cristallise dans l'acétone en prismes jaunâtres, fusibles à 167-168°, se décomposant brusquement vers 210°.

L'*hydro-anilbenzoïne*,

$$C^{40}H^{19}AzO^2,$$

se prépare en chauffant au bain-marie la base avec de l'alcool et de l'amalgame de sodium :

$$C^{40}H^{17}AzO^2 + H^2 = C^{40}H^{19}AzO^2.$$

En ajoutant de l'eau au produit de la réaction, il se précipite des aiguilles incolores, fusibles à 119°, très solubles à chaud dans l'alcool, fort peu dans l'alcool froid, l'éther et la benzine.

Le *sulfate*, qui fond à 177°, se prépare au moyen de l'acide sulfurique à 20 %. L'acide nitrique ordinaire, même à froid, paraît engendrer un dérivé nitré.

Chauffée avec de la poudre de zinc, l'anilbenzoïne se scinde en aniline et aldéhyde benzoïque; en même temps, il y a formation d'une petite quantité de désoxybenzoïne.

Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, ou par la poudre de zinc et l'acide acétique, elle se convertit en désoxybenzoïne (Voigt).

Paratolylbenzoïne.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{42}H^{19}AzO^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{21}H^{19}AzO = \begin{matrix} C^6H^5.C:Az.C^6H^4.CH^3 \\ C^6H^5.CH.OH. \end{matrix} \end{cases}$$

On chauffe pendant quelques heures, vers 200-210°, un mélange de p-toluidine et de benzoïne, et on fait cristalliser dans l'alcool le produit de la réaction.

La p-tolylbenzoïne est en longues aiguilles jaunes, fusibles à 144°, peu solubles dans la plupart des réactifs. Elle forme avec les acides énergiques des sels instables. Oxydée avec le permanganate de potassium, elle se dédouble en p-toluidine et acide benzoïque. L'acide nitrique engendre un dérivé mono ou dinitré.

La *mononitro-p-tolylbenzoïne*,

$$C^{42}H^{18}(AzO^4)AzO^2,$$

se prépare en chauffant au bain de sable la base avec 30 fois son poids d'acide nitrique (D = 1,20), jusqu'à dégagement rapide de vapeurs nitreuses. On pré-

cipite par l'eau froide et on effectue des cristallisations fractionnées dans l'alcool, puis dans l'acétone. On obtient finalement de longs prismes rouges, fusibles à 153°, peu solubles dans l'alcool froid, davantage dans l'acétone (Voigt).

La *dinitro p-tolylbenzoïne*,

$$C^{42}H^{17}(AzO^4)^2AzO^2,$$

se forme en chauffant le mélange précédent, jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur brune; on verse dans l'eau et on fait cristalliser dans l'acétone.

Houppes cristallines, d'un jaune d'or, fusibles à 195°.

L'*hydrobenzoïne-p-toluide*,

$$C^{42}H^{21}AzO^2,$$

se prépare en chauffant la base au bain-marie avec de l'alcool et de l'amalgame de sodium.

Elle cristallise en fines aiguilles incolores, fusibles à 140°, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

Anilbenzyle.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{15}AzO^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{15}AzO = \begin{matrix} C^6H^5.C : Az.C^6H^5 \\ C^6H^5.CO. \end{matrix}$

On chauffe à 200°, en tubes scellés, un mélange d'aniline et de benzyle, et on fait cristalliser dans l'alcool le produit de la réaction.

Il cristallise en prismes jaunes, fusibles à 105°, peu solubles dans l'alcool froid, davantage dans l'éther, la benzine et l'acétone. Les sels qu'il forme avec les acides énergiques sont peu stables. L'acide nitrique le décompose à chaud (Voigt).

β-naphtylbenzoïne.

Formules { Équiv. . . $C^{48}H^{19}AzO^2$.
Atom. . . $C^{24}H^{19}AzO$.

On chauffe pendant 3 ou 4 heures, vers 210-220°, un mélange équimoléculaire de benzine et de β-naphtylamine; puis on fait cristalliser dans l'alcool le produit de la réaction.

Elle est en prismes jaunâtres, fusibles à 130°, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'éther et dans la benzine.

Son dérivé nitrosé, qu'on prépare avec le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, cristallise en lamelles brillantes.

Traitée par l'acide nitrique, d'une densité de 1,20, la β-naphtylbenzoïne se décompose entièrement (Voigt).

Paraquinanizol.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^9AzO^2$.
Atom. . . $C^{10}H^9AzO$.

Skraup prépare synthétiquement cette base en chauffant un mélange de glycérine, de p-nitrasol, de p-anisidine et d'acide sulfurique. On emploie les proportions suivantes :

Nitrasol	50	grammes
Anisidine	75	—
Acide sulfurique.	125	—
Glycérine	520	—

On chauffe le tout au réfrigérant ascendant pendant 2 heures, on ajoute alors 50 grammes d'acide sulfurique, on chauffe encore pendant 2 heures, et on verse le produit dans l'eau. On chasse dans un courant de vapeur d'eau le nitrasol non attaqué et on précipite par la soude un mélange formé de quinanizol et d'anidisine. On passe par le chromate ou le sulfate acide pour effectuer la séparation, les sels de p-quinanizol étant les moins solubles.

Le p-quinanizol est un liquide huileux, jaunâtre, qui se colore rapidement en violet rougeâtre au contact de l'air; sa saveur est brûlante. Il se dissout bien dans la plupart des menstrues; toutefois, il est peu soluble dans l'eau. Il bout à 304-305°, sous la pression de 0,74, mais en se décomposant partiellement; il distille sans altération à 193°, sous la pression de 50 millimètres, à 186° sous la pression de 36 millimètres.

Ses sels, qui sont bien cristallisés, présentent de curieux phénomènes de coloration : incolores en solution aqueuse, ils présentent, en solution acide, une fluorescence bleue, analogue à ceux de la quinine; en outre, avec l'eau de chlore et l'ammoniaque, ils donnent, comme la quinine, une coloration verte, et même un précipité vert, si les liqueurs sont très concentrées.

Le *chlorhydrate acide*,

$$C^{20}H^9AzO^2.HCl + 2H^2O^2,$$

cristallise en prismes incolores.

Le *sulfate acide*,

$$C^{20}H^{9}AzO^{2}.S^{2}H^{2}O^{8},$$

est en prismes incolores, tandis que *le sulfate neutre*,

$$(C^{20}H^{9}AzO^{2})^{2}S^{2}H^{2}O^{8},$$

cristallise en aiguilles.

Le *chromate*,

$$C^{20}H^{9}AzO^{2}.HCr^{2}O^{7},$$

en atomes

$$(C^{10}H^{9}AzO)^{2}Cr^{2}O^{7}H^{2},$$

se présente sous forme de longues aiguilles soyeuses, d'un jaune d'or.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{9}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2} + 2H^{2}O^{2}.$$

Le *picrate*, le *chlorostannate* et le *chlorozincate* sont également cristallisables.

Le *tartrate* cristallise en prismes assez solubles à chaud.

L'*iodométhylate*, qui se prépare avec de l'iodure de méthyle, en présence de l'éther, est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant. Il fond à 235° en se décomposant.

THALLINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{13}AzO^{2}$. Atom. . . $C^{10}H^{13}AzO$.

C'est le produit de réduction du p-quinanizol par l'étain et l'acide chlorhydrique. On évapore à sec le produit de la réaction, ce qui fournit un mélange de chlorostannates de thalline et le q-quinanizol. Ces sels étant décomposés par l'hydrogène sulfuré, on concentre la solution, et, par une addition d'alcool, il se dépose du chlorhydrate de thalline sensiblement pur.

La thalline cristallise en prismes épais, d'un blanc de neige, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther de pétrole, beaucoup plus dans l'alcool, l'éther et la benzine. Elle fond à 42-43°, bout sans altération à 283° (non corr.) sous la pression de 0,755; elle est à peine volatile avec la vapeur d'eau.

Ses solutés ou ceux de ses sels sont incolores; ils donnent avec le chlorure ferrique, ainsi qu'avec quelques autres oxydants, une magnifique coloration vert-émeraude.

Le *chlorhydrate de thalline*,

$$C^{20}H^{13}AzO^{2}.HCl,$$

cristallise en prismes ou en aiguilles, qui sont solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *sulfate*,

$$(C^{20}H^{13}AzO^2)^2S^2H^2O^8 + 2Aq,$$

est en aiguilles incolores, qui perdent à 100° leur eau de cristallisation.

Le *chlorostannate* cristallise en prismes très solubles dans l'eau, à peine solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le *chlorozincate* est en lamelles d'un blanc rosé.

Le *tartrate*, qui est assez soluble dans l'eau bouillante, fournit des solutés qui ont une grande tendance à la sursaturation.

Le *picrate* est en aiguilles soyeuses, d'un jaune clair, fusibles à 162°.

L'*acétylthalline*,

$$C^4H^2O^2(C^{20}H^{13}AzO^2),$$

qui se prépare en chauffant la base, au réfrigérant ascendant, avec de l'anhydride acétique, se dépose sous forme de prismes clinorhombiques, fusibles à 46-47°.

La *thalline tribromée*,

$$C^{20}H^{10}Br^3AzO^2,$$

se prépare en faisant réagir directement le brome sur la base. Il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme un corps rougeâtre, qui paraît être constitué en grande partie par un produit d'addition; en le chauffant avec de l'eau, il perd du brome et donne, par le refroidissement, des cristaux pulvérulents, d'un jaune clair, fondant à 193-194°.

Méthylthalline.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{22}H^{11}AzO^2 = C^2H^2(C^{20}H^{13}AzO^2). \\ \text{Atom.} \ldots & C^{11}H^{11}AzO = C^{10}H^{12}(CH^3)AzO. \end{cases}$$

En ajoutant de l'iodure de méthyle à une dissolution éthérée de thalline, le liquide se trouble et il se dépose un iodhydrate basique de thalline, ayant pour formule $(C^{20}H^{13}AzO^2)^2HI$; ce sel cristallise en prismes aplatis, fusibles à 155-156°, solubles dans l'alcool chaud, insolubles dans l'éther, la ligroïne et la benzine.

Abandonnées à l'évaporation spontanée, les eaux mères laissent déposer un *iodure de diméthylthalline*,

$$C^{20}H^{12}(C^2H^3)AzO^2.C^2H^3I,$$

qui cristallise en aiguilles, fondant avec décomposition à 223-224°, se sublimant sans altération à une température moins élevée, très solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, la benzine, l'éther de pétrole. Le chlorure d'argent le transforme en un chlorhydrate, qui cristallise en lamelles. Le chloroplatinate correspondant est en petits feuillets orangés, peu solubles à froid.

Enfin, l'eau mère qui a fourni l'iodure ci-dessus, donne, par une concentration plus considérable, un produit liquide, qui constitue la méthylthalline.

Cette base est sous forme d'un liquide huileux, bouillant à 277-278° (non corr.). Sa solution chlorhydrique faible se colore en rouge cerise par le chlorure ferrique, en rouge sale par le chlore; dans ce dernier cas, une addition d'ammoniaque détermine la formation d'un précipité blanc.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes épais.

Le *sulfate acide*,

$$C^{20}H^{12}(C^2H^3)AzO^2.S^2H^2O^8,$$

se présente sous une forme analogue.

Éthylthalline.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{12}(C^4H^5)AzO^2$.
Atom. . . $C^{10}H^{12}AzO.C^2H^5$.

Elle prend naissance par l'action de l'iodure d'éthyle, chauffé au bain-marie avec la thalline.

Liquide huileux, insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides organiques, très soluble dans les acides minéraux, l'alcool et l'éther.

Ses sels, qui sont hygroscopiques, cristallisent difficilement.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{20}H^{12}(C^4H^5)AzO^2.HCl,$$

est en grandes tables, très solubles dans l'eau. Vis-à-vis du chlorure ferrique, son soluté se comporte comme celui du chlorhydrate de méthylthalline.

L'*iodure de diéthylthalline* prend naissance dans la préparation de la base elle-même.

Il est en aiguilles blanches, fondant à 131-133°, en se décomposant. Le chlorure d'argent le transforme en chlorure, sel cristallisable en lamelles très solubles.

Le *chloroplatinate* est un précipité orangé, cristallin.

La *benzylthalline* paraît se former lorsqu'on chauffe un mélange de thalline et de chlorure de benzyle.

Dérivés de l'o-toluidine.

OXAL-O-TOLUIDE.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{16}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{16}H^{16}Az^2O^2$.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'o-toluidine et d'oxalate d'éthyle, puis qu'on lave le produit à l'acide chlorhydrique dilué et qu'on le fait recristalliser dans l'alcool, on obtient des houppes blanches, fusibles à 188-189°, donnant de l'indol à la distillation avec la poudre de zinc.

ACIDE OXAL-O-TOLUIDIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^9AzO^6 + H^2O^2$.
Atom. . . $C^9H^9AzO^3 + H^2O$.

On le prépare en chauffant à 180-190° un mélange d'o-toluidine et d'éthyl-oxalate de potassium ; on reprend par l'eau, on filtre et on sursature par l'acide sulfurique.

Il se dépose en fines aiguilles incolores

M-OXYPHÉNYL-O-CRÉSYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{13}AzO^2 = C^{12}H^4O^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}AzO = C^6H^4(OH)(AzH.C^7H^7)$.

On la prépare en chauffant pendant 9 heures, à 260-280°, un mélange de résorcine, de toluidine et de chlorure de calcium ; on distille le produit de la réaction dans un courant d'hydrogène.

Liquide huileux, bouillant à 370-375°, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Distillé avec la poudre de zinc, il fournit un mélange d'acridine et d'hydro-acridine.

Le *dérivé formique*,

$$C^2O^2(C^{26}H^{13}AzO^2),$$

en atomes

$$C^6H^4(OH)Az.C^7H^7.CHO,$$

cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 169° (Philip).

PARA-OXYPHÉNYL-O-CRÉSYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{15}AzO^2 = C^{12}H^4O^2(C^{14}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{13}H^{13}AzO = C^6H^4(OH)AzH.C^7H^7$.

On l'obtient en chauffant pendant 10 heures, à une température de 240-250°, un mélange à parties égales d'o-toluidine, de chlorure de calcium et d'hydroquinon. Le produit de la réaction est distillé dans un courant de vapeur d'eau.

Cette base cristallise en aiguilles ou en lamelles incolores, fusibles à 90°, à peine solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther de pétrole, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Distillée dans un courant d'hydrogène, elle passe à 366-368° (non corr.). Elle se dissout aisément dans les lessives alcalines, mais non dans les acides concentrés.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{26}H^{15}AzO^2.HCl,$$

est en aiguilles incolores, à reflets bleuâtres, insolubles dans l'éther.

Le *dérivé formique*,

$$C^2O^2(C^{26}H^{15}AzO^2),$$

se prépare en chauffant la base avec un mélange d'acide formique et de formiate de sodium. Il est en aiguilles prismatiques, blanches, fusibles à 136°5, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Le *dérivé diacétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{26}H^{15}AzO^2),$$

cristallise en aiguilles incolores, fondant à 106°.

Le *dérivé dibenzoylé*,

$$C^{14}H^4O^2(C^{26}H^{15}AzO^4),$$

est en aiguilles ou en lamelles, fusibles à 171°.

Le *dérivé diméthylique*,

$$(C^2H^2)^2.C^{26}H^{15}AzO^6,$$

en atomes

$$C^6H^4(OCH^3)Az.CH^3.C^7H^7,$$

prend naissance lorsqu'on chauffe la base, à 130-140°, avec de l'iodure de méthyle et de la potasse.

Liquide huileux, jaunâtre, bouillant à 335-336°, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Lorsqu'on chauffe pendant 6 heures, vers 240°, la p-oxyphényl-o-crésylamine avec 3 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, elle se dédouble en hydroquinon et orthotoluidine.

Distillée avec de la poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène, elle donne de l'acridine, fusible à 107°.

Base dérivée de l'hydrazobenzol.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^2O^2$. / Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^2O$.

L'éther éthylacétique réagit sur l'hydrazobenzol, à une température de 120°, pour engendrer une base qui répond à la formule $C^{32}H^{14}Az^2O^2$.

Pour isoler cette base, on épuise à l'ébullition le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique dilué, on précipite la solution par l'ammoniaque, et on épuise le précipité par l'acide sulfurique dilué et bouillant. Par le refroidissement, il se dépose de belles aiguilles incolores, fusibles à 122°, peu solubles dans l'eau, l'éther, l'essence de pétrole, très solubles dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle.

Le *chloroplatinate* a pour formule

$$C^{32}H^{14}Az^2O^2.HCl.PtCl^2.$$

En remplaçant l'éther éthylacétique par l'acétone-dicarbonate d'éthyle, la réaction a lieu également vers 120° et on obtient une base qui paraît identique avec la précédente (Von Perger).

Acide α-γ-diméthylquinoléine-sulfonique.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}Az.S^2O^6$. / Atom. . . $C^{11}H^{10}Az.SO^3H$.

On verse lentement la diméthylquinoléine dans trois fois son poids d'acide sulfurique fumant, on chauffe au bain-marie, à 130-140°, pendant quelques heures et on reprend par l'eau ; on purifie l'acide en passant par le sel de baryum.

Il cristallise en lamelles incolores, qui ne fondent pas encore à 300°.

Les sels de potassium, de calcium et de baryum sont cristallisables. Le sel de cuivre est un précipité pulvérulent, verdâtre.

Diméthyl-oxyquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{11}AzO^{2}$.
Atom. . . $C^{11}H^{11}AzO = C^{11}H^{10}Az(OH)$.

Elle se prépare en traitant l'acide sulfoné par la potasse fondante.

Elle est en aiguilles vertes, fusibles à 44°, distillables dans la vapeur d'eau. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Oxydée par le mélange chromique, elle engendre *un acide α-méthylquinoléine-p-carbonique*, identique avec l'acide aniluvitonique de Böttinger, et l'acide que Pfitzinger a préparé au moyen de l'acétone et de l'acide isatique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{11}AzO^{2}.HCl.PtCl^{2} + H^{2}O^{2},$$

cristallise en petites aiguilles jaunes.

Acide α-δ-quinoléine-benzodicarbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{7}AzO^{8} + 2H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{11}H^{7}AzO^{4} + 2H^{2}O$.

On chauffe pendant une heure, à 160-180°, un mélange formé de 40 parties d'acide amidotéréphtalique, 19 parties d'o-nitrophénol, 55 parties de glycérine et 66 parties d'acide sulfurique. On obtient ainsi un acide quinoléine-dicarbonique, qui cristallise en longues aiguilles, fusibles à 260-278°, fort peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante. Il ne donne de coloration ni avec le sulfate ferreux, ni avec le perchlorure de fer.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{22}H^{7}AzO^{8}.HCl + 3Aq,$$

se présente sous forme de lamelles à quatre pans, microscopiques, à peine solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{22}H^{7}AzO^{8}.HCl.PtCl^{2},$$

est une poudre rougeâtre, cristalline.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{22}H^{5}Cu^{2}AzO^{8} + CuHO^{2} + Aq,$$

se présente sous forme d'un précipité bleuâtre, floconneux, formé de lamelles irrégulières, microscopiques.

Chauffé à 170°, cet acide quinoléine-dicarbonique perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en un mélange de deux acides, séparables par l'eau bouillante.

L'acide soluble n'est autre chose que l'acide α-quinoléine-benzocarbonique, fusible à 186-187°5.

L'acide insoluble, qui ne fond pas encore à 320°, est identique avec celui qui a été préparé synthétiquement, en prenant pour point de départ l'acide m-amidobenzoïque.

Skraup et Brunner proposent de diviser les sept acides quinoléine-carboniques aujourd'hui connus en deux séries : ceux qui renferment le *carboxyle* (CO^2H) dans le noyau benzénique, constituant les *acides quinoléine-benzocarboniques ortho, méta, para, ana* (α,β,γ et δ); ceux qui le renferment dans le noyau pyridique étant simplement les *acides quinoléine-carboniques* (α, β ou γ).

Réaction colorée des acides carbonés de la pyridine, de la quinoléine et des séries voisines.

En examinant comparativement l'action du perchlorure de fer sur la plupart des acides carbonés, dans les séries pyridique et quinoléique, Skraup a formulé les propositions suivantes :

1° Les acides pyridine-carbonés, qui renferment un carboxyle (CO^2H) dans la position α, donnent avec le perchlorure de fer une coloration rougeâtre.

2° Il en est de même pour les acides quinoléine-carbonés qui renferment un carboxyle en position α dans le noyau pyridique; mais ceux qui le contiennent dans le noyau benzinique seul ne jouissent pas de cette propriété.

Skraup admet que cette réaction est assez générale pour déterminer la constitution des acides carbonés des séries pyridique et quinoléique.

Acides sulfonés de l'α-diquinoléine.

Lorsqu'on fait réagir sur l'α-quinoléine (pyα-pyα-diquinoléine) un mélange d'acide et d'anhydride sulfuriques, on obtient un dérivé monosulfoné et deux acides disulfonés; les proportions relatives varient avec le mode opératoire.

Fait-on réagir sur la base un mélange de 20 parties d'acide et de 1 partie d'anhydride, à une température de 180-190°, le produit principal est constitué par l'acide α-monosulfoné. Il faut chauffer jusqu'à ce que le produit donne par l'eau un précipité entièrement soluble dans l'ammoniaque. Avec 4 parties

d'acide sulfurique pour 1 partie d'anhydride, on obtient principalement l'acide α-disulfonique ; en opérant avec parties égale d'acide et d'anhydride, c'est l'acide β-disulfoné qui domine.

Lorsque la réaction est terminée, on ajoute beaucoup d'eau, puis on traite séparément le précipité et les eaux mères.

Le précipité, dissous dans l'ammoniaque, est additionné de baryte, tant qu'il se précipite du sulfate de baryum ; on élimine l'excès de baryte par l'acide carbonique, et l'excès d'ammoniaque par évaporation ; puis on ajoute successivement de l'acétate de plomb, du sous-acétate plombique, et en dernier lieu du sous-acétate de plomb ammoniacal : le premier précipité entraîne l'acide α-monosulfonique, le second l'acide α-disulfoné, le troisième l'acide β-disulfonique.

Les eaux mères sont traitées de la même manière, c'est-à-dire successivement par la baryte, l'acide carbonique, l'acétate neutre, le sous-acétate et le sous-acétate de plomb ammoniacal.

On réunit les composés plombiques correspondants, on décompose ensuite chacun d'eux par le carbonate d'ammonium, et on répète sur chaque liquide, résultant de cette décomposition, les traitements par l'acétate, le sous-acétate et le sous-acétate de plomb ammoniacal. Finalement, on décompose les sels plombiques par le carbonate d'ammonium ou par l'acide sulfhydrique.

ACIDE α-PYα-PYα-DIQUINOLÉYL-MONOSULFONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^2.S^2O^6$.
Atom. . . $C^{18}H^{11}Az^2.SO^3H$.

Aiguilles microscopiques, à peine solubles dans l'eau, même à l'ébullition, aisément solubles dans les acides acétique, chlorhydrique et sulfurique concentrés.

Le *sel potassique*,

$$C^{36}H^{11}KAz^2.S^2O^6 + 2H^2O^2,$$

se dépose sous forme de longues aiguilles incolores, brillantes, très solubles dans l'eau, fort peu dans la potasse, perdant à 100° leur eau de cristallisation.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{36}H^{11}CuAz^2.S^2O^6 + H^2O^2,$$

est un précipité cristallin, jaune verdâtre, qui se déshydrate entièrement à 120°.

Oxydiquinoléyle.

Lorsqu'on fond l'acide monosulfoné avec 5 à 6 fois son poids de potasse caustique, il se convertit en *oxydiquinoléyle*,

$$C^{36}H^{12}Az^2O^2.$$

La réaction terminée, à une température qui ne doit pas dépasser 220°, on reprend par l'eau bouillante, on filtre et on neutralise par l'acide sulfurique : la base se précipite. On la dissout dans la potasse caustique, ce qui fournit par concentration des lamelles brillantes d'un dérivé potassique, qu'on décompose par l'acide carbonique ; on achève la purification par une cristallisation dans le xylène bouillant.

L'oxydiquinoléyle cristallise en aiguilles d'un blanc jaunâtre, fondant à 208°, insolubles dans l'eau, à peine dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, même à chaud, très solubles dans les acides concentrés.

La *combinaison potassique*,

$$C^{36}H^{11}KAz^2O^2 + H^2O^2,$$

est en lamelles brillantes, qui paraissent appartenir au système clinorhombique; elle est très soluble dans l'alcool et dissociable par l'eau.

La *combinaison plombique*,

$$C^{36}H^{11}PbAz^2O^2,$$

est une poudre jaune clair, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique dilué.

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{36}H^{12}Az^2O^2),$$

se prépare en chauffant un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu.

Il cristallise, dans l'éther acétique, en fines aiguilles incolores, fusibles à 155-156°, insolubles dans l'eau, même à l'ébullition, solubles dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, l'éther, l'acétone, l'éther acétique. Comme son générateur, il ne fixe qu'une molécule d'iodure de méthyle.

ACIDE PYα-PYα-DIQUINOLÉYL-α-DISULFONÉ.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^2.2S^2O^6$.
Atom. . . $C^{18}H^{10}Az^2.S^2O^6H^2$.

C'est l'acide qui a déjà été indiqué par Weidel comme résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'α-diquinoléine [1].

Le *sel de cuivre*,

$$C^{36}H^{10}Cu^2Az^2.S^4O^{12} + 6H^2O^2,$$

1. *Monats. für Chem.*, t. II, p. 491-507; *Soc. ch.*, t. XXXVII, p. 228.

est en petits cristaux ternes, d'un bleu verdâtre; il est à peine soluble dans l'eau.

α-dioxydiquinoléyle.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^2O^4$. Atom. . . $C^{18}H^{12}Az^2O^2$.

En fondant l'acide précédent avec 8 fois son poids de potasse caustique, à une température de 200-220°, il se transforme en α-dioxy-diquinoléyle. On reprend par l'eau le produit de la réaction, on précipite par l'acide sulfurique; le précipité, dissous dans la potasse, est régénéré par l'acide carbonique et purifié par cristallisation dans le xylène.

Il est en petits cristaux incolores, fondant à 239° (non corr.). Il est à peine soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine; par contre, il se dissout aisément dans les acides dilués et dans les alcalis, pour former des combinaisons peu stables.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{36}H^{12}Az^2O^4 + 2HCl,$$

est en aiguilles d'un jaune clair, noircissant vers 285° et fondant à 290-292°. L'eau le dissocie et le transforme en un monochlorhydrate, qui cristallise en fines aiguilles jaunes.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{36}H^{12}Az^2O^4.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

est en petites lamelles rougeâtres, qui se dissocient à l'air humide.

Le *dérivé acétylé*,

$$(C^4H^2O^2)^2C^{36}H^{12}Az^2O^4,$$

constitue des cristaux incolores, brillants, fondant à 169-170° (non corr.), appartenant au système rhomboédrique. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'éther acétique.

ACIDE PYα-PYα-DIQUINOLÉYL-β-DISULFONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^2.S^4O^{12}$. Atom. . . $C^{36}H^{10}Az^2.S^2O^6H^2$.

Il est en aiguilles très solubles dans l'eau, dépourvues d'éclat.

Le *sel de potassium*,

$$C^{36}H^{10}K^2Az^2.S^4O^{12},$$

est une poudre blanche, formée de cristaux microscopiques.

Le *sel de cuivre*,

$$C^{36}H^{10}Cu^2Az^2.S^3O^{12},$$

est un précipité amorphe, d'un bleu verdâtre, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau.

Dioxydiquinoléyle-β.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{12}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{18}H^{12}Az^2O^2$.

Se prépare en fondant, vers 210°, l'acide β avec de la potasse caustique.

Il cristallise en fines aiguilles, fondant au-dessus de 305°, très peu solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le xylène, le chloroforme, mais très solubles dans les acides dilués et dans les alcalis. Distillé avec la poudre de zinc, il reproduit son générateur, le Pyα-Pyα-diquinoléyle (Weidel et Glaser).

Acide aniluvitonique ou α-méthylquinoléine-γ-carbonique.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^9AzO^4 + H^2O^2 = C^2O^4(C^{20}H^9Az) + H^2O^2$.
Atom. . . $C^{11}H^9AzO^2 + H^2O$.

L'acide aniluvitonique, préparé par Böttinger au moyen de l'acide pyruvique et de l'aniline, est bien un acide méthylquinoléine-carbonique, car son bromhydrate donne à la distillation avec la chaux une méthylquinoléine, qui paraît identique avec la quinaldine. En effet, ce corps possède l'odeur de cette dernière; c'est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 240-242°, ayant pour densité 1,0646 à 20°.

L'*iodométhylate*,

$$C^{20}H^9Az.C^2H^3I,$$

se prépare en chauffant au bain-marie un mélange équimoléculaire de base et d'iodure de méthyle.

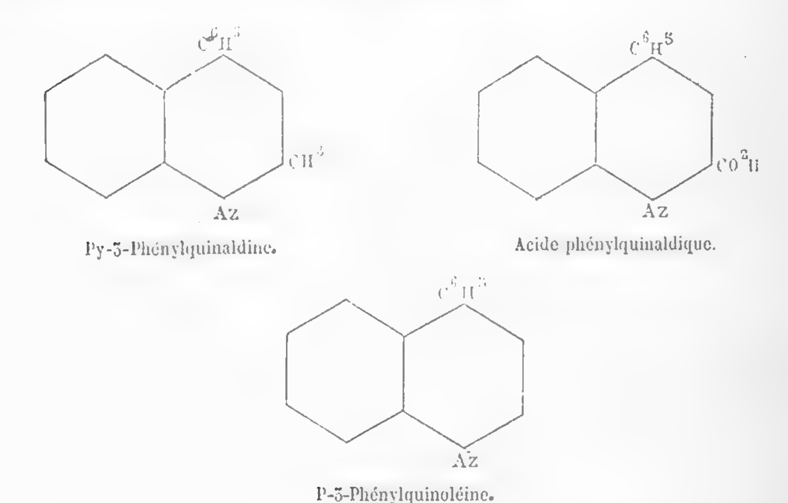
Il cristallise en longues aiguilles d'un jaune citron, fondant à 194°, fournissant avec la potasse concentrée et bouillante une matière d'un rouge cramoisi.

Kusel admet que le groupe carboxyde occupe la position γ. C'est la conclusion à laquelle s'est également arrêté Baeyer, en comparant les propriétés de l'acide α-méthyl-γ-carbonique, fourni par l'oxydation de la diméthylquinoléine, avec celles de l'acide de Böttinger.

Py-3-phénylquinoléine et acide phénylquinaldique.

Suivant Königs et Nef, la Py-3-phénylquinoléine doit être considérée comme la substance mère de l'*apocinchène* et des alcaloïdes des quinquinas ; la papavérine paraît aussi en dériver.

On la prépare en décomposant par la chaleur l'acide phénylquinaldique. Les schémas suivants rendent compte de ces relations :



Py-3-Phénylquinaldine. Acide phénylquinaldique.

P-3-Phénylquinoléine.

La *phénylquinaldine* se prépare suivant la méthode de Baeyer : on chauffe de l'aniline et de l'acide chlorhydrique avec un mélange d'acétophénone et de paraldéhyde ; le rendement est de 20 % de l'acétophénone mis en réaction.

L'*acide phénylquinaldique* est un produit d'oxydation du *phtalone* de la quinaldine.

Ce dernier dérivé se prépare en chauffant, pendant 7 à 8 heures, 5 parties de phénylquinaldine avec 5 parties d'anhydride phtalique et 1 partie seulement de chlorure de zinc. Le mélange, pris en masse, est digéré avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à dissolution complète ; on précipite par l'eau et on fait bouillir avec une lessive de soude, afin d'enlever l'excès d'anhydride et les produits secondaires de la réaction.

Pour l'oxyder, on le chauffe au bain-marie avec 10 à 12 fois son poids d'eau, et on ajoute goutte à goutte 2,5 parties d'acide chromique, 25 centimètres cubes d'eau et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au cinquième, ce qui donne un *chromate* d'acide phénylquinaldique, qu'on décompose par la soude. Cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool, cet acide fond à 171°.

Cet acide, qui est fort peu soluble dans les dissolvants neutres, se dissout facilement dans l'alcool étendu. Il engendre des sels avec les acides et les bases.

Avec le chlorure platinique et l'acide chromique, il donne des aiguilles jaunes.

Les sels de potassium et de sodium se présentent sous forme d'aiguilles incolores, alors que ceux de calcium, de cuivre, de plomb et d'argent constituent des précipités amorphes ; celui de baryum cristallise dans l'eau chaude en fins cristaux plumeux.

La *py-3-phénylquinoléine*,

$$C^{30}H^{11}Az,$$

se prépare aisément lorsqu'on chauffe graduellement, par petites portions, l'acide précédent à 180-190°. Il se fait un vif dégagement d'acide carbonique, qui se termine en 12 à 15 minutes :

$$C^{32}H^{11}AzO^{4} = C^{2}O^{4} + C^{30}H^{11}Az.$$

Pour purifier la base, on la dissout dans l'acide sulfurique et on décompose par l'ammoniaque le sel ainsi obtenu.

Elle est en flocons blancs, sublimables, fusibles à 61-62°, solubles dans la plupart des dissolvants neutres.

Le *chlorhydrate* et le *sulfate* sont doués d'une fluorescence violette.

Le *picrate* cristallise en aiguilles.

Le *chloroplatinate* est en tables à quatre pans, fusibles à 245° (K. et N.).

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et d'o-nitrobenzoyle, on obtient, comme produit principal, l'o-nitrodiphénylméthane. Il se forme, en outre, une petite quantité d'une base fusible à 107°, dont les propriétés rappellent celles de l'acridine.

Königs et Nef pensent que cette base est le résultat de la déshydratation de l'o-amidobenzophénone. Toutefois, ce dernier corps, chauffé à 200° avec son poids de chlorure de zinc, ne fournit pas trace d'acridine.

Synthèses dans la série quinoléique.

Lorsqu'on chauffe à 160° l'éther p-tolylbenzénylmalonique, résultant de l'action de l'éther malonique sodé sur le chlorure du benzoyl-p-toluidine-imide, il se dégage de l'alcool et il se forme un dérivé, que Feodor Just considère comme une α-phényl-β-carboxéthyl-γ-oxyparatoluquinoléine :

$$C^{42}H^{25}AzO^{8} = C^{4}H^{6}O^{2} + C^{38}H^{17}AzO^{6}.$$

Saponifié par la potasse, ce composé engendre l'*α-phényl-β-carboxy-γ-oxy-*

paratoluquinoléine, $C^{34}H^{13}AzO^6$, corps auquel Just attribue le schéma atomique suivant :

CH C(OH)
CH^3C C $C.CO^2H$
HC C $C.C^6H^5$
CH Az

Chauffé au bain d'huile, à 250°, ce nouveau corps perd une molécule d'acide carbonique et se transforme en α-phényl-γ-oxyparatoluquinoléine, fusible à 291°.

Tous ces corps, éther, acide et base, jouissent à la fois de propriétés basiques et phénoliques.

Des dérivés analogues prennent naissance, lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur les éthers *ortho* et *m-tolylbenzénylmaloniques* (J.).

γ-phénylquinaldine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{13}Az = C^{12}H^4(C^{20}H^9Az)$.
Atom. . . $C^{16}H^{13}Az = C^6H^4$ ⟨ C . C^6H^5 — CH — $C.CH^3$ — Az ⟩

On effectue sa synthèse en saturant de gaz chlorhydrique un mélange équimoléculaire de paraldéhyde et d'acétophénone ; on ajoute une solution d'aniline dans le double de son poids d'acide chlorhydrique concentré, et on chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures. On reprend par l'eau le produit de la réaction ; la solution, lavée à l'éther, est alcalinisée et distillée dans un courant de vapeur d'eau.

On obtient finalement des aiguilles fusibles à 98-99°, qui possèdent les propriétés de la base préparée par Königs et Geigy, avec l'acétone et l'α-amidobenzophénone.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{32}H^{13}Az.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

est une poudre jaune, fusible à 225° (Baeyer).

Sur le diamido-oxaméthyltriphénylméthane.

On chauffe au réfrigérant ascendant, pendant quelques heures, 50 parties d'aldéhyde anisique, 45 parties d'aniline et 100 parties d'acide chlorhydrique ; on ajoute au liquide de l'acide sulfurique étendu, et on entraîne l'aldéhyde non attaqué par un courant de vapeur d'eau. Le liquide étant rendu alcalin, on distille avec de la vapeur d'eau, afin d'entraîner l'aniline en excès, puis on jette le résidu sur un filtre. Le précipité, convenablement lavé, dissous dans l'acide sulfurique étendu et additionné d'une grande quantité d'eau, laisse déposer des matières résineuses, qu'on sépare par filtration. On ajoute de la soude caustique, on filtre, on lave, on redissout dans l'acide sulfurique et on précipite de nouveau par l'ammoniaque. Le produit obtenu, finalement purifié par cristallisation dans le toluène, possède toutes les propriétés du diamido-oxaméthyltriphénylméthane, $C^{40}H^{20}Az^2O^2 + C^{14}H^8$, en atomes

$$CH(C^6H^4.AzH^2)^2(C^6H^4.OCH^3) + C^6H^5.CH^3.$$

(Mazzara et Possetto).

Action du sulfure de carbone sur la m-phénylène-diamine.

On chauffe, au réfrigérant ascendant, 30 parties de phénylène-diamine, 90 parties d'alcool et 50 parties de sulfure de carbone ; on fait communiquer l'appareil avec un tube à boules, contenant du sulfate de cuivre, destiné à l'absorption de l'acide sulfhydrique formé dans la réaction. Après huit heures d'action, on laisse refroidir, on égoutte les cristaux sur un filtre et on les exprime dans du papier à filtrer.

Ce composé, qui a pour formule

$$C^{16}H^6Az^2S^6,$$

en atomes

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CS.CS^2,$$

prend naissance d'après la réaction suivante :

$$C^{12}H^8Az^2 + 2C^2S^4 = 2SH + C^{16}H^6Az^2S^6.$$

C'est un *sulfocarbonate de sulfocarbonylphénylène-diamine*. En même temps, il se forme une substance jaune, qui paraît être une *disulfocarbonyltriphénylène-diamine*.

Enfin, les eaux mères retiennent un corps jaune, amorphe, très soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque (Gucci).

Action des amines halogénées sur les phénylcyanates.

Comme on devait s'y attendre, cette réaction donne naissance à des urées, dans lesquelles Gattermann admet que l'hydrogène du groupe amidogène est remplacé par un élément halogène.

Un mélange, en proportions équivalentes, de dichlorométhylamine et de phénylcyanate donne naissance à une masse d'aiguilles soyeuses fusibles à 205-206°, ayant pour composition $C^{16}H^8Cl^2Az^2O^2$:

$$C^2H^3Cl^2Az + C^{12}H^4(C^2AzHO^2) = C^{16}H^8Cl^2Az^2O^2,$$

en atomes

$$C^8H^8Cl^2Az^2O = CO \left\langle \begin{matrix} Az.C^6H^3CH^3 \\ AzCl^2. \end{matrix} \right.$$

Traitée par la potasse, cette urée se transforme en aniline chlorée.

Le bromacétamide donne avec le phénylcyanate un composé analogue, cristallisant en tables, fusibles à 221-222° (Gattermann).

Base de Canzoneri et Spica.

Formules $\left\{ \begin{matrix} \text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{15}AzO^4. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{15}AzO^2 = C^2H^5 \left\langle \begin{matrix} C \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C.AzH.C \left\langle \begin{matrix} C \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C.OC^2H^5. \end{matrix} \right.$

Lorsqu'on chauffe pendant 12 heures, à 100°, 5 parties de formamide avec 30 parties d'éther acéto-acétique et autant de chlorure de zinc, il se dégage des torrents d'acide carbonique à l'ouverture des tubes ; on reprend la masse par l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther : la dissolution acide, additionnée de potasse, fournit une huile, qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on distille. Après plusieurs distillations fractionnées, on obtient un liquide doué d'une odeur assez agréable, bouillant à 260-265°, constituant un *éther lutidine-monocarbonique*, $C^4H^4(C^{14}H^9AzO^4)$, en atomes

$$C^5H^2(CO.OC^2H^5)Az(CH^3)^2;$$

la potasse le saponifie, avec mise en liberté de l'acide.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{9}AzO^{4}.HCl + H^{2}O^{2},$$

cristallise en rhomboèdres, fusibles à 220°, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* est en cristaux d'un rouge vif, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

A côté de cet éther lutidine-carbonique, il se produit un corps basique, qui bout vers 300°, et qu'on obtient plus facilement en chauffant, pendant 4 heures, l'éther acéto-acétique avec du chlorure de zinc ammoniacal.

Purifiée par cristallisation dans l'alcool faible, cette base est solide, fusible à 77-78°. Elle cristallise en aiguilles fines, soyeuses, d'une saveur amère ; elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{12}H^{10}O^{6} + AzH^{3} = 4H^{2}O^{2} + C^{24}H^{15}Az^{2}O^{4}.$$

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{15}Az^{2}O^{4}.HCl.PtCl^{2},$$

est sous forme de cristaux d'un rouge orange, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 195-197°.

L'éther p-amido-acéto-acétique, chauffé avec du chlorure de zinc seul, ou en présence d'éther acéto-acétique, ne donne pas lieu à la formation de cet alcaloïde.

En chauffant à 135-140°, pendant 5 à 6 heures, un mélange d'acétone, d'acétamide et de chlorure de zinc, dans l'espoir de réaliser la synthèse de la β-collidine, Canzoneri et Spica ont obtenu, comme produit principal, la *déhydrotriacétonamine*, $C^{18}H^{15}Az$, que Heintz a préparée en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acétone.

Avec l'acétone, le formamide et le chlorure de zinc, on obtient également le même dérivé.

En chauffant vers 400°, pendant 5 heures, un mélange d'acétone et d'acétamide, il se produit une masse visqueuse, constituant un mélange complexe d'alcaloïdes, à point d'ébullition élevé, qui paraît contenir de la déhydrohexaacétonamine,

$$C^{36}H^{17}Az,$$

et de la déhydroheptacétonamine,

$$C^{42}H^{31}Az.$$

L'oxyde de mésityle et l'acétamide, chauffés avec le chlorure de zinc, fournissent de petites quantités d'alcaloïdes. Il passe, à 175-180°, un liquide jaunâtre, à odeur narcotique, répondant à la formule $C^{16}H^{13}AzO^{2}$, que les auteurs considèrent comme une *oxyhydrocollidine*.

En perdant une molécule d'eau, elle donnerait en effet naissance à une collidine :

$$C^{16}H^{13}AzO^2 - H^2O^2 = C^{16}H^{11}Az.$$

Amidopropylbenzine.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{13}Az$.
Atom. . . $C^9H^{13}Az = C^6H^4(C^3H^7)AzH^2$.

D'après Louis, cette base se prépare en chauffant le chlorure de zinc-anyle avec l'alcool propylique. On obtient le meilleur rendement, suivant Francksen, lorsqu'on emploie un grand excès de chlorure et qu'on chauffe à 280° ; mais il faut alors se servir de tubes très résistants.

Le *chlorhydrate*,

$$C^{18}H^{13}Az.HCl,$$

est un sel très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, fusible à 203-204°.

Le *bromhydrate* fond à 213°.

L'*iodhydrate* se décompose rapidement à l'air.

Lorsqu'on chauffe, dans un appareil à reflux, l'amidopropylbenzine avec le sulfure de carbone, il se dépose, par le refroidissement, après plusieurs heures de chauffe, des cristaux lamelleux, brillants, fusibles à 138°, ayant pour formule

$$C^2S^2(C^{18}H^{12}Az)^3,$$

en atomes

$$CS(AzH.C^6H^4.C^3H^7)^3.$$

La *sulfo-urée*,

$$C^{20}H^{14}Az^2S^2,$$

en atomes

$$CS(AzH^2)(AzH.C^6H^4.C^3H^7,$$

se prépare en mélangeant du chlorhydrate d'amidopropylbenzine avec du sulfocyanate d'ammonium. En épuisant par l'alcool le résidu de l'opération, il se dépose, par le refroidissement, des cristaux aiguillés, incolores.

Le *propylphénylsénévol*,

$$C^{20}H^{11}AzS^2,$$

en atomes

$$C^3H^7.C^6H^4.AzCS,$$

s'obtient en chauffant, dans un appareil à reflux, 1 partie de dipropylphénylurée avec 3 parties d'acide phosphorique sirupeux. C'est un liquide incolore, jaunissant à l'air, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant à 260°.

La *monopropylphénylurée* s'obtient en ajoutant à froid du cyanate de potassium dans une dissolution aqueuse du chlorhydrate de la base, ce qui fournit des lamelles fusibles à 145°.

La *dipropyéthénylurée* se forme directement lorsqu'on chauffe à 150-170° l'amidopropylbenzine avec de l'urée.

Dipropylphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{38}H^{25}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{19}H^{25}Az^{3} = C(AzH)(AzH.C^{6}H^{4}.C^{3}H^{7})^{2}$.

On chauffe la sulfo-urée avec l'oxyde de plomb et un excès d'ammoniaque; on filtre et on ajoute de l'eau. Il se sépare de petites aiguilles incolores, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

Cette guanidine fond à 113° (F.).

Phényldipropylphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{50}H^{29}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{25}H^{29}Az^{3} = C(AzC^{6}H^{5})(AzH.C^{6}H^{4}.C^{3}H^{7})^{2}$.

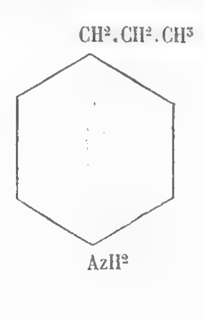
Dérivé qui se prépare comme le précédent, en remplaçant l'ammoniaque par l'aniline. On filtre, on chasse l'alcool par distillation, puis on fait bouillir avec l'eau, pour entraîner l'excès d'aniline. Il reste un résidu, sous forme d'une masse jaune, résineuse, incristallisable, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine (F.).

Tripropylphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{56}H^{35}Az^{3}$.
Atom. . . $C^{28}H^{35}Az^{3} = C(AzH.C^{6}H^{4}.C^{3}H^{7})^{2}(AzC^{6}H^{4}.C^{3}H^{7})$.

Il suffit de remplacer ici l'aniline par l'amido-propylbenzine. Cette base ne cristallise pas. Traitée par un excès de sulfure de carbone, à 190-200°, pendant 8 heures, elle se dédouble en propylphénylsénévol et dipropylphénylsulfo-urée.

D'après l'ensemble de ses propriétés, Francksen admet pour l'amidopropylbenzine le schéma atomique suivant :



Amido-isobutylbenzine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{15}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{15}Az = C^6H^4(AzH^2)(C^4H^9)$.

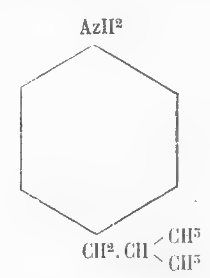
On l'obtient par l'action de l'aniline sur l'alcool isobutylique, à une température de 230°.

Pahl a essayé d'en déterminer la nature :

1° En la transformant en un sel diazoïque, puis en isobutylbenzine iodée et en acide iodobenzoïque ;

2° En la changeant successivement en cyanure, acide isobutylbenzoïque et acide phtalique.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, Pahl attribue à l'amido-isobutylbenzine le schéma atomique suivant :



La base fournit, du reste, tous les dérivés ordinaires : diisobutylphénylsulfo-urée, isobutylphénylsénévol, cyanure de butylphényle, carbodiisobutylphénylamide, ainsi que les deux guanidines suivantes :

Diisobutylphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{29}Az^3$.
Atom. . . $C^{21}H^{29}Az^3 = C(AzH)(AzH.C^6H^4.C^4H^9)^2$.

On l'obtient en attaquant la sulfo-urée correspondante par l'oxyde de plomb et l'ammoniaque.

Elle cristallise dans l'alcool en lamelles, fusibles à 195° (P.).

Triisobutylphénylguanidine.

Formules { Équiv. . . $C^{60}H^{41}Az^3$.
Atom. . . $C^{30}H^{41}Az^3 = \begin{cases} (AzC^6H^4.C^4H^9) \\ (AzH.C^6H^4.C^4H^9)^2. \end{cases}$

On chauffe à reflux la diisobutylphénylsulfo-urée, en solution alcoolique, avec l'amido-isobutylbenzine et l'oxyde de plomb. La guanidine se sépare, par le refroidissement, en petites aiguilles, fusibles à 162-164°. A 160°, le sulfure de carbone la dédouble en sénévol et sulfo-urée (Pahl).

Dioxystilbène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{16}Az^2O^4$.
Atom. . . $C^{14}H^{16}Az^2O^2 = \begin{cases} C^6H^4OH.CH.AzH^2 \\ C^6H^4OH.CH.AzH^2. \end{cases}$

On dissout poids égaux de benzyle et d'aldéhyde salicylique dans l'alcool et on fait passer à chaud, dans le soluté, un courant de gaz ammoniac. Il se dépose une poudre jaune, cristalline, qu'on purifie par dissolution dans le phénol chaud et précipitation par l'alcool. Ce corps, qui a pour formule

$$C^{56}H^{24}Az^2O^8,$$

est insoluble dans les dissolvants usuels, soluble dans les alcalis caustiques; i fond vers 300°, en se décomposant (Japp et Hooker).

L'acide chlorhydrique le dédouble en acide benzoïque et en une nouvelle base, la dioxystilbène-diamine :

$$C^{56}H^{24}Az^2O^8 + 2H^2O^2 = 2C^{14}H^6O^4 + C^{28}H^{16}Az^2O^4.$$

Cette base, précipitée par l'ammoniaque de sa solution chlorhydrique, cristallise, dans la benzine bouillante, en lamelles brillantes, fusibles à 180°5, à

peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, ainsi que les alcalis bouillants.

Le *chlorhydrate*, qui se précipite dans l'acide chlorhydrique concentré, cristallise en tables microscopiques.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{16}Az^2O^4.2HCl.Pt^2Cl^4 + 4H^2O^2,$$

cristallise dans une solution neutre, par évaporation lente, en belles tables rhombiques, d'un rouge grenat.

Le *sulfate neutre* cristallise en prismes, solubles dans l'eau.

Le *picrate*, qu'on prépare par double décomposition, est en aiguilles jaunes, microscopiques, peu solubles dans l'eau bouillante.

La soude en fusion convertit la base en aldéhyde salicylique; avec l'acide azoteux, on obtient une petite quantité d'un corps cristallin, mêlé de beaucoup de matières résineuses.

Par l'action prolongée de l'anhydride acétique bouillant sur le produit primitif de condensation, on obtient un corps qui cristallise dans l'acide acétique en prismes incolores; ces prismes, chauffés vers 150°, perdent de l'acide acétique de cristallisation, puis fondent à 216-219°. Ce composé, qui répond à la formule

$$C^{44}H^{24}Az^2O^{12},$$

cristallise dans l'alcool avec 1 molécule d'alcool. Lorsqu'on le dissout dans la potasse étendue et bouillante, et qu'on précipite le soluté par l'acide chlorhydrique, on obtient une poudre blanche, cristalline, fondant au delà de 300°, à peine soluble dans les dissolvants. Ce nouveau dérivé est la *diacétyldioxystilbène-diamine*,

$$C^{36}H^{20}Az^2O^8 = 2C^4H^2O^2(C^{28}H^{16}Az^2O^4,$$

en atomes

$$C^{18}H^{20}Az^2O^4 = \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4(OH).CH.AzH(C^2H^3O) \\ \quad\quad\quad\quad\ | \\ C^6H^4(OH).CH.AzH(C^2H^3O). \end{array} \right.$$

La potasse concentrée transforme ce dérivé diacétylé en dioxystilbène-diamine, et il en est de même avec l'acide chlorhydrique concentré.

Fondu avec l'anhydride benzoïque, le produit de condensation engendre un *dérivé benzoylé*,

$$2C^{14}H^4O^2(C^{56}H^{24}Az^2O^8),$$

qui se dédouble en ses générateurs sous l'influence des alcalis bouillants. D'ailleurs, ce produit constitue lui-même le dérivé benzoylique de la dioxystilbène-diamine :

$$C^{56}H^{24}Az^2O^8 = 2C^{14}H^4O^2(C^{28}H^{16}AzO^4),$$

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution alcoolique et chaude de benzyle et de furfurol, il se précipite d'abord une poudre dense, puis il se dépose de fines aiguilles, solubles dans l'alcool. La poudre, insoluble dans l'alcool, est analogue au produit de condensation, fourni par l'aldéhyde salicylique. Les aiguilles, qui possèdent la même composition, fondent à 246°. L'équation suivante rend compte de la formation de ces deux corps :

$$C^{28}H^{10}O^4 + 2C^{10}H^4O^4 + 2AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{48}H^{20}Az^2O^8.$$

Acides xylidine-sulfonés.

Les acides sulfonés de la p-xylidine peuvent être obtenus, soit en attaquan directement la base par l'acide sulfurique, soit en nitrant l'acide p-xylène-sulfoné et en réduisant ensuite le dérivé nitré (Nötling et Köhn).

Ces deux procédés fournissent :

1° L'*acide p-xylidine-sulfoné*,

$$C^{16}H^{11}Az.S^2O^6,$$

en atomes

$$C^8H^{10}Az.SO^3H = C^6H^2 \begin{cases} (CH^3)^2_{(1.4)} \\ AzH^2_{(2)} \\ SO^3H_{(5)}. \end{cases}$$

Il donne des sels de sodium et de baryum cristallisés.

2° L'*acide diazoparaxylène-sulfoné*,

$$C^{16}H^8Az^2S^2O^6,$$

en atomes

$$C^8H^8Az^2SO^3 = C^6H^2 \begin{cases} (CH^3)^2_{(1.4)} \\ Az : Az_{(2)} \\ SO^3_{(5)}. \end{cases}$$

corps que l'acide bromhydrique convertit à chaud en *acide bromoparaxylène-sulfoné*, $C^{16}H^9Br^2.S^2O^6$, en atomes

$$C^6H^2 \begin{cases} (CH^3)^2_{(1.4)} \\ Br^2 \\ SO^3H_{(5)} \end{cases}$$

Le bromoparaxylène-sulfonate de baryum cristallise avec deux molécules d'eau.

Le *chlorure* correspondant, qui fond à 77°, est soluble dans la benzine et dans la ligroïne.

L'*amide*,

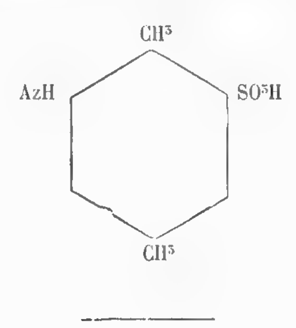
$$C^{16}H^{9}Br(AzH^{2}).S^{2}O^{4},$$

fond à 200° ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide p-xylidine-sulfoné fournit avec le brome des p-xylidines mono et dibromées ; oxydé par l'acide chromique, il engendre du p-xyloquinon.

Quant à l'acide bromoxylène-sulfoné, il est identique avec celui qui a été préparé par Jacobsen en sulfonant le bromo-p-xylène.

En nitrant l'acide p-xylène-sulfoné avec l'acide nitrique fumant, il se fait un dérivé nitré, donnant par réduction un acide amidé, qui cristallise avec une molécule d'eau, dont les sels sont très solubles, et que l'acide chromique ne transforme pas en xyloquinon. Nötling et Köhn attribuent à cet acide xylidine-sulfoné le schéma suivant :



Sur l'éthényldiphényldiamine.

Lorsqu'on fait réagir le phosgène sur cette base, on obtient un dérivé $C^{32}H^{12}Az^{2}Cl^{2}O^{4}$, en atomes

$$C^{16}H^{12}Az^{2}Cl^{2}O^{2} = CH^{3}.C \begin{cases} \!\!\!/\!\!/ AzC^{6}H^{4}.COCl \\ \diagdown Az(C^{6}H^{5})COCl, \end{cases}$$

qui n'est pas attaqué par l'eau bouillante, mais que les alcalis, comme les acides, convertissent en amidine.

Avec l'alcool, ce dérivé se scinde en carbonilide, chlorure d'éthyle, acide carbonique et éther acétique :

$$C^{32}H^{12}Az^{2}Cl^{2}O^{4} + 3C^{4}H^{6}O^{2} = C^{2}O^{2}(AzHC^{12}H^{5})^{2} + 2C^{4}H^{5}Cl + C^{2}O^{4} + C^{4}H^{4}C^{4}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4}).$$

L'éthylate de sodium le transforme en un éther fusible à 90°5.

Le chlorure et l'éther donnent une amidine, sous l'influence de l'ammoniaque

aqueuse ; mais cette dernière, en solution alcoolique, se comporte comme l'alcool.

Dissous dans la benzine et traité par un courant de gaz ammoniac, le chlorure se décompose d'après l'équation suivante :

$$C^{32}H^{12}Az^2Cl^2O^4 + 4AzH^3 = C^{28}H^{14}Az^2 + 2AzH^4.Cl + 2^2AzHO^2.$$

A chaud, l'aniline se comporte de la même manière.

Chauffé à 150°, il dégage du phosgène et laisse un corps non chloré,

$$C^{30}H^{12}Az^2O^2,$$

soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, fusible à 118°. Attaqué à chaud par l'acide chlorhydrique étendu, ce corps se dédouble de la manière suivante :

$$C^{30}H^{12}Az^2O^2 + 2H^2O^2 = C^{12}H^7Az + C^{14}H^5AzO^2 + C^4H^4O^4.$$

Avec le cyanogène, l'éthényldiphényldiamine engendre un dérivé, qui fond vers 165°, en se décomposant (Morris Loeb).

Méthylène-phtaléthimidine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \;\ldots\; C^{22}H^{11}AzO^2. \\ \text{Atom.} \;\ldots\; C^{11}H^{11}AzO = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C:CH^2 \\ \quad > AzC^2H^5 \\ \diagdown CO \end{matrix} \end{cases}$$

Lorsqu'on traite l'acide phtalylacétique par une solution aqueuse d'éthylamine, et qu'on sursature, après filtration, par l'acide chlorhydrique, il se dégage de carbonique et il se forme un précipité fusible à 129°, ayant pour formule

$$C^{46}H^{24}Az^2O^{20}.$$

Il est soluble dans les dissolvants usuels ; l'eau bouillante et les alcalis le décomposent. Il se forme d'après l'équation suivante :

$$2C^{20}H^6O^8 + 2C^4H^7Az = C^2O^4 + H^2O^2 + C^{46}H^{24}Az^2O^{10}.$$

C'est ce corps que la chaleur transforme, par perte d'eau et d'acide carbonique, en méthylène-phtaléthimidine :

$$C^{46}H^{24}Az^2O^{10} = H^2O^2 + C^2O^4 + 2C^{22}H^{11}AzO^2.$$

Traité par l'acide sulfurique, il se dédouble ainsi qu'il suit :

$$C^{36}H^{24}Az^2O^{10} = C^{22}H^{11}AzO^2 + H^2O^2 + C^{24}H^{11}AzO^6.$$

Le dérivé $C^{24}H^{11}AzO^6$, qui prend naissance en même temps que la méthylène-phtaléthimidine, fond à 180° ; il est soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau bouillante. Il constitue l'*acide phtaléthimidylacétique*, en atomes

$$C^{12}H^{11}AzO^3 = C^6H^4 \begin{cases} C : CH.CO^2H \\ > AzC^2H^5 \\ CO \end{cases}$$

Mertens a préparé les sels d'argent et de baryum.

Méthylène-phtalphénimidine.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{30}H^{11}AzO^2. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{15}H^{11}AzO = C^6H^4 \begin{cases} C . CH^2 \\ > AzC^6H^5 \\ CO \end{cases} \end{cases}$$

En remplaçant, dans la réaction précédente, l'éthylamine par la propylamine, on obtient le composé

$$C^{50}H^{28}Az^2O^{10},$$

corps fusible à 103°, que l'acide sulfurique convertit en un acide et que l'acide nitreux transforme en un dérivé cristallisé.

En chauffant l'aniline au bain-marie avec l'acide phtalylacétique, on obtient un composé fusible vers 189-192°, soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, dans la benzine et l'alcool chaud :

$$C^{20}H^6O^8 + C^{12}H^7Az = C^2O^4 + C^{30}H^{13}AzO^4.$$

Chauffé à 230°, il perd de l'eau et se transforme en méthylène-phtalphénimidine. Cette base, qui fond à 100°, est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Traité par l'acide sulfurique concentré, il donne naissance à un composé qui fond à 265° et qui est isomérique avec la méthylène-phtalphénimidine (Mertens).

Réduction partielle des dérivés polynitrés par le chlorure d'étain.

Lorsqu'on verse, goutte à goutte, dans une dissolution alcoolique de m-dinitrobenzine, bien refroidie et vivement agitée, une quantité calculée de chlorure

d'étain, dissous dans l'acide chlorhydrique, on obtient aisément la *m-nitraniline*.

On transforme de la même manière l'o-p-dinitrotoluène en *o-amido-p-amido-toluène*, base fusible à 107°, déjà préparée par Nolting et Colin. L'o-nitro-p-amidotoluène, fusible à 78°, n'a pu être préparé par ce procédé, qui paraît cependant susceptible de généralisation, pour l'obtention des composés nitro-amidés (Anschutz et Heusler).

Diamidohydroquinon.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^8Az^2O^4 = C^{12}H^4(AzH^2)^2O^4$.
Atom. . . $C^6H^8Az^2O^2 = C^6H^2(OH)^2(AzH^2)^2$.

Le *chlorhydrate* de cette base,

$$C^{12}H^8Az^2O^4.2HCl,$$

se prépare en réduisant à chaud, par le chlorure d'étain, l'acide chlorhydrique et l'étain, le dinitrohydroquinon; ou mieux encore son dérivé acétylé, qui se saponifie complètement pendant la réduction. Après sursaturation par le gaz chlorhydrique, le sel se dépose en aiguilles colorées (Nietzki et Preusser).

La base libre brunit rapidement à l'air ou sous l'influence des oxydants, comme le chlorure ferrique et le chlorure platinique.

Le *dérivé tétracétylé*,

$$4C^4H^2O^2(C^{12}H^8Az^2O^4),$$

en atomes

$$C^6H^2(OC^2H^3O)^2(AzH.C^2H^3O)^2,$$

cristallise en aiguilles ou en tables, fusibles à 216°.

Les alcalis le transforment en un anhydride du diacétylamidoquinon, qui cristallise dans l'acide acétique en paillettes mordorées. Les réducteurs le ramènent à l'état de *diacétylamidohydroquinon*,

$$2C^4H^2O^2(C^{12}H^8Az^2O^4);$$

en atomes

$$C^6H^2(OH)^2AzH.C^2H^3O)^2.$$

Sur les bases dérivées du violet de Paris et de la fuchsine.

Le violet de Paris est formé par un mélange, à parties sensiblement égales, de deux bases : l'une cristalline, l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol; l'autre

amorphe, constituant le dérivé pentaméthylique. On opère la séparation de ces deux corps par une série de traitements à l'éther de pétrole, véhicule qui dissout de préférence le dérivé hexaméthylé.

Ces deux composés, par une ébullition de 200 heures avec l'acide chlorhydrique concentré, se dédoublent en diméthylaniline et en dérivés du benzophénone.

La base hexaméthylée fournit le tétraméthyldiamidobenzophénone de Michler et Dupertuis, fusible à 178°.

Le pentaméthyltriamidotriphénylcarbinol engendre un dérivé triméthylé, fusible à 156°.

La p-rosaniline et la rosaniline ordinaire, attaquées de la même manière par l'acide chlorhydrique, fournissant le *diamidobenzophénone*,

$$C^{26}H^{12}Az^2O^2,$$

en atomes

$$CO(C^7H^4.AzH^2)^2,$$

corps qui cristallise en belles aiguilles, fusibles à 237°.

Il se forme, en outre, de l'aniline avec la p-rosaniline, et de l'o-toluidine avec la rosaniline-β (Wichelhaus).

Suivant Rathke, lorsqu'on fait réagir à froid le méthylmercaptan perchloré, $C^2S^2Cl^4$, sur trois molécules de diméthylaniline, suivant le procédé de F. Baeer, d'Elberfeld, il s'établit une réaction des plus violentes dès qu'on chauffe le mélange au bain-marie. On arrive à un résultat plus satisfaisant par l'action ménagée du chlorure d'aluminium à froid : le mélange s'échauffe graduellement et la température dépasse 100°. En reprenant par l'eau, filtrant et évaporant, il se dépose de belles aiguilles à reflets dorés, présentant la composition du chlorhydrate d'hexaméthylrosaniline.

En même temps il se forme une certaine quantité de thiodiméthylaniline, corps fusible à 125°, d'un beau violet, dont la base fond à 82°. Rathke admet que ce dérivé provient de la monométhylaniline contenue dans la diméthylaniline commerciale [1].

Triméthylpyrrolidine [2].

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{15}Az$. / Atom. . . $C^7H^{15}Az$. }

La diacétonamine fixe l'acide cyanhydrique pour engendrer un nitryle.

$$C^{14}H^{14}Az^2O^2,$$

1. *Soc. ch.*, t. XLVII, p. 276.
2. Weil, *Liebig's Ann. der Ch.*, t. 232, p. 206-214.

que l'acide chlorhydrique transforme en un corps indifférent, $C^{14}H^{13}AzO^4$, l'anhydride amidotriméthylbutyllactique de Heintz. Cet anhydride, chauffé avec l'acide sulfurique, perd une molécule d'eau, ce qui donne une base, $C^{14}H^{11}AzO^2$, que les réducteurs transforment en hydrabase, $C^{14}H^{13}AzO^2$; cette dernière, distillée avec la poudre de zinc, donne naissance à une nouvelle base, $C^{14}H^{15}Az$, qui est envisagée par Weil comme un homologue de la pyrrolidine, ou tétrahydropyrrol de Ciamician et Magnaghi : c'est *une triméthylpyrrolidine.*

D'après cela, le composé $C^{14}H^{13}AzO^2$ est *une oxytriméthylpyrroline ;* le corps $C^{14}H^{13}AzO^4$, *une dioxytriméthylpyrroline*, et le composé $C^{14}H^{11}AzO^2$, l'*anhydrodioxytriméthylpyrroline.*

La triméthylpyrrolidine se prépare aisément en distillant un mélange d'oxytriméthylpyrroline et de poudre de zinc. Il passe de l'eau, ainsi qu'un liquide huileux, rougeâtre, qu'on dessèche sur de la baryte et qu'on rectifie.

C'est un liquide jaunâtre, alcalin, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Cette base se colore en rouge au contact de l'air. Les acides minéraux la transforment en matières résineuses ; elle donne avec le sublimé un précipité blanc, à peine soluble dans l'eau.

Dioxytriméthylpyrroline.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{13}AzO^4$.
Atom. . . . $C^7H^{13}AzO^2$.

A une solution moyennement concentrée de chlorhydrate de diacétonamine on ajoute le double de la quantité théorique d'acide cyanhydrique ; puis, au bout de quelques heures, de l'ammoniaque. Après 24 heures, on fait bouillir le liquide pendant 6 heures, avec le double de son volume d'acide chlorhydrique concentré ; on évapore dans le vide, on épuise le résidu par l'alcool bouillant et l'on évapore. Le nouveau résidu, repris par l'eau, fournit un liquide, qu'on traite d'abord par le sulfate d'argent pour éliminer le chlore, puis par l'acide sulfhydrique et par la baryte, pour enlever l'excès du réactif. A l'évaporation, il reste une masse cristalline qui abandonne à l'alcool bouillant la dioxytriméthylpyrroline, en cristaux fusibles à 202°.

La dioxytriméthylpyrroline est peu soluble dans l'éther, la ligroïne, la benzine, le chloroforme, très soluble dans l'alcool bouillant. L'iodure de méthyle, le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, l'acide azoteux n'ont pas d'action sur elle. Avec le perchlorure de phosphore, il s'établit une vive réaction, avec dégagement d'acide chlorhydrique ; en reprenent par l'eau, on obtient une solution qui laisse déposer des cristaux incolores, fusibles à 158°, ayant pour formule

$$C^{14}H^{12}AzO^2Cl.$$

Lorsqu'on chauffe, pendant une heure ou deux, la dioxytriméthylpyrroline avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, puis qu'on sature

ensuite par la soude, il se dépose de belles aiguilles d'*anhydrodioxytriméthylpyrroline*,

$$C^{14}H^{11}AzO^2,$$

corps fusible à 141°5, bouillant vers 240°, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine et l'éther de pétrole.

Oxytriméthylpyrroline.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{13}AzO^2$.
Atom. . . $C^7H^{13}AzO$.

On l'obtient en réduisant le composé $C^{14}H^{11}AzO^2$ par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à 180°, ou à froid par le sodium, en présence de l'alcool.

Elle se présente sous forme de cristaux fusibles à 79°5, bouillant vers 220°. Elle est très soluble dans l'eau, l'éther, le pétrole et la benzine.

Traitée par le nitrite de sodium, en solution sulfurique fusible, elle fournit un *dérivé nitrosé*,

$$C^{14}H^{12}(AzO^2)AzO^2,$$

qui cristallise en lamelles jaunes, brillantes, fusibles à 98°, donnant avec le phénol et l'acide sulfurique la réaction de Liebermann (Weil).

Amidobenzylamine [1].

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{10}Az^2 = C^{14}H^8(AzH^2)Az$.
Atom. . $C^7H^{10}Az^2 = \begin{matrix} C^6H^4.AzH^2 \\ | \\ CH^2.AzH^2. \end{matrix}$

Cette base a été préparée par Amsel et A. W. Hofmann en prenant pour point de départ le dérivé acétylé de la benzylamine : on nitre ce corps, on réduit et on saponifie.

L'*acétylbenzylamine*,

$$C^4H^2C^2(C^{14}H^9Az),$$

s'obtient en chauffant à l'ébullition, pendant 3 heures, un mélange de base et d'acide acétique cristallisable en excès. A la distillation, on recueille un produit qui bout vers 300° (Rudolph), à 275° (Strokosch), un peu au-dessus de 300°, d'après Amsel et Hofmann. Il fond à 59° (R.), à 60-61° (A. et H.). Il est soluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, l'essence de pétrole.

1. Amsel et W. Hofmann. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 1284.

Pour le nitrer, on le dissout dans l'acide nitrique fumant, fortement refroidi, on verse le tout dans l'eau et on précipite par l'ammoniaque. On obtient finalement de belles aiguilles blanches, fusibles à 125°, solubles dans l'alcool, moins solubles dans la benzine et dans l'éther, donnant de l'acide p-nitrobenzoïque par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique.

Soumis à l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ce dérivé nitré engendre l'amidobenzylamine, le groupe acétyle étant éliminé dans l'opération :

$$C^4H^2O^2[C^{14}H^8(AzO^4)Az] + 3H^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + C^{14}H^8(AzH^2)Az.$$

En traitant le produit de la réduction par l'hydrogène sulfuré et en évaporant, on obtient un *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2 2HCl,$$

corps qui cristallise en belles aiguilles, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^{10}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

se dépose sous forme de cristaux aiguillés.

Le *chlorostannate* cristallise en octaèdres.

L'amidobenzylamine libre est un liquide huileux, incolore, bouillant à 268-270° ; sa densité à 20° est égale à 1,08. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Traité par le cyanate de potassium, le chlorhydrate engendre l'*urée de l'amidobenzylamine*,

$$C^{18}H^{12}Az^4O^4,$$

en atomes

$$C^9H^{12}Az^4O^2 = \begin{array}{l} C^6H^4.AzH.CO(AzH^2) \\ | \\ CH^2.AzH.CO(AzH^2), \end{array}$$

corps qui cristallise en petites aiguilles groupées en étoiles, fondant à 197°, en se décomposant.

Avec le sulfocyanate de potassium on obtient la *sulfo-urée*,

$$C^{18}H^2Az^2S^4,$$

en atomes

$$\begin{array}{l} C^6H^4.AzH.CS.AzH^2 \\ | \\ CH^2.AzH.CS.AzH^2. \end{array}$$

Aiguilles fusibles à 176°.

Chauffée avec le sulfure de carbone, l'amidobenzylamine dégage de l'hydro-

gène sulfoné et fournit un corps solide, à peine soluble dans les dissolvants, fusible à 193° (A. et H.).

Dérivés benzyléniques[1].

O-trinitrotribenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{42}H^{18}Az^{4}O^{12} = [C^{14}H^{5}(AzO^{4})]^{3}AzH^{3}$.
Atom. . . $C^{21}H^{18}Az^{4}O^{6} = [C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH^{2}]^{3}Az$.

On chauffe, en tubes scellés, du chlorure d'o-nitrobenzyle avec de l'ammoniaque aqueuse.

Cette base cristallise en longues aiguilles, jaunâtres, fondant à 157°, peu solubles dans l'alcool, davantage dans la benzine.

O-nitrobenzylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{12}(AzO^{4})Az$.
Atom. . . $C^{13}H^{12}(AzO^{2})Az = C^{6}H^{4}(AzO^{2}).CH^{2}.AzH.C^{6}H^{5}$.

On maintient pendant deux heures, au bain-marie, un mélange alcoolique formé d'une molécule d'o-nitrobenzoyle et de deux molécules d'aniline. Après avoir lavé à l'alcool, puis, à l'acide acétique, le produit de la réaction, on le traite par l'acide chlorhydrique, ce qui fournit le sel correspondant.

La base est en aiguilles rougeâtres, brillantes, fusibles à 44°, peu solubles dans l'éther de pétrole, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Abandonnée en tubes scellés, à la température ordinaire, elle perd son éclat et ne fond plus qu'à 57°, sans changer de composition. Tandis que les cristaux fusibles à 47° appartiennent au système clinorhombique, ceux qui fondent à 44° sont tricliniques.

O-dinitrodibenzylamine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{17}(AzO^{4})^{2}Az$.
Atom. . . $C^{20}H^{17}(AzO^{2})^{2}Az = [C^{6}H^{4}(AzO^{2})CH^{2}]^{2}Az.C^{6}H^{5}$.

Se forme en même temps que la précédente et entre en solution pendant le lavage à l'acide acétique.

Elle cristallise en aiguilles d'un jaune verdâtre, fusibles à 206°.

1. Lelhmann et Stickel. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 1604-1613.

Benzoyl-o-nitrobenzylaniline.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^4O^2[C^{26}H^{12}(AzO^4)Az]$.
Atom. . $C^6H^4(AzO^2)CH^2.Az \langle {CO.C^6H^5 \atop C^6H^5}$.

Se forme en faisant réagir, à 120°, l'anhydride benzoïque sur l'o-nitrobenzylaniline.

Cristaux fusibles à 104°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique glacial, et surtout dans le chloroforme.

Phenylbenzylène-benzénylamidine.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{20}H^{16}Az^2 = C^6H^4 \langle {Az : C.C^6H^5 \atop CH^2.Az.C^6H^5}$.

On chauffe une solution acétique du dérivé précédent, pendant 3 heures, avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. On élimine l'étain et l'acide chlorhydrique par le sulfhydrate d'ammonium, et l'on fait cristalliser la base dans l'éther. Il se forme un dérivé amidé, qui perd par déshydratation une molécule d'eau :

$$C^{14}H^4O^2[C^{26}H^{12}(AzH^2)Az] = H^2O^2 + C^{40}H^{16}Az^2.$$

Le *chlorhydrate*,

$$C^{40}H^{16}Az^2.HCl,$$

cristallise en fines aiguilles soyeuses.

O-nitrobenzyl-p-toluidine.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}Az^2O^4 = C^{28}H^{14}(AzO^4)Az$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}Az^2O^2 = C^6H^4(AzO^2)CH^2.AzH.C^6H^4.CH^3$.

On la prépare en chauffant au bain-marie, pendant une heure, un mélange formé de 1 partie de nitrobenzyle et de 5 parties de p-toluidine ; après refroidissement, on lave le produit de la réaction à l'acide acétique et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Cristaux jaunes, fusibles à 72°, solubles dans la plupart des dissolvants

Le *chlorhydrate*,

$$C^{28}H^{14}Az^2O^4.HCl,$$

cristallise en aiguilles.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{28}H^{14}Az^2O^4.HCl.PtCl^2,$$

est peu soluble dans l'eau.

Le *sulfate* est sous forme de lamelles brillantes.

P-tolylbenzylène-éthénylamidine.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{32}H^{16}Az^2.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^{16}H^{16}Az^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Az : C.CH^3\\ |\\ CH^2.Az.C^7H^7.\end{matrix}\right.\end{cases}$$

Lorsqu'on chauffe pendant 3 heures, à 130°, un mélange équimoléculaire de la base précédente et d'anhydride acétique, qu'on reprend par le chloroforme et qu'on lave à la soude, on obtient le dérivé acétylé correspondant, l'*acétyl-o-nitrobenzyl-p-toluidine*,

$$C^4H^2O^2[C^{28}H^{14}(AzO^4)Az],$$

en atomes

$$C^6H^4(AzO^2).CH^2.Az\left\langle\begin{matrix}CO.CH^3\\ C^6H^4.CH^3.\end{matrix}\right.$$

Ce dérivé fournit l'amidine lorsqu'on le réduit en solution acétique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Cette base est en fines lamelles, fusibles à 79°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Benzylenimides.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.}\ \ldots & C^{14}H^7Az.\\ \text{Atom.}\ \ldots & C^7H^7Az = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH\\ |\\ CH^2.\end{matrix}\right.\end{cases}$$

Lorsqu'on chauffe à 100° un mélange de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique, puis qu'on ajoute au liquide du chlorure d'o-nitrobenzyle, il se fait une vive réaction, qu'on modère en refroidissant. Une affusion d'eau sépare immédiatement un chlorostannate amorphe.

La base libre est sous forme d'une poudre grisâtre, amorphe.

Le *chlorhydrate* est une masse transparente, d'un jaune rougeâtre.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{14}H^7Az.HCl.PtCl^2,$$

en atomes

$$[C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right..HCl]^2PtCl^4,$$

est une poudre amorphe, d'un brun rougeâtre.

Le chlorure de p-nitrobenzyle se comporte, vis-à-vis du mélange réducteur, comme son isomère ortho.

Le benzylenimide correspondant est amorphe. Il en est de même du *chlorhydrate*,

$$C^{14}H^{7}Az.HCl,$$

et du *chloroplatinate* (Lellmann et Stickel).

Combinaisons des bases aromatiques avec les aldéhydes [1].

Aldéhyde p-chlorobenzoïque et diméthylaniline.

On chauffe au bain-marie, autant que possible à l'abri de l'air, l'aldéhyde-p-chlorobenzoïque avec un excès de diméthylaniline, en ayant soin d'agiter fréquemment ; on chasse par la vapeur d'eau l'excédent des corps restés libres ; on purifie la masse par des cristallisations dans la benzine et dans l'alcool.

On obtient ainsi des aiguilles étoilées, fusibles à 141-143°, solubles dans les carbures benzéniques, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau, ayant pour composition

$$C^{46}H^{25}ClAz^{2},$$

en atomes

$$CH(C^{6}H^{4}Cl)\left[C^{6}H^{4}Az{<}\begin{matrix}CH^{3}\\CH^{3}\end{matrix}\right]^{2}.$$

Les sels de cette leucobase sont cristallins et solubles dans l'eau. On a la réaction suivante :

$$C^{14}H^{5}ClO^{2} + 2C^{16}H^{11}Az = H^{2}O^{2} + C^{46}H^{25}ClAz^{2}.$$

En oxydant le sulfate par un excès de peroxyde de manganèse hydraté, on obtient une matière colorante verte, qu'on précipite par le sel marin. Redissous dans l'eau et traité par un alcali, ce précipité fournit la base libre, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Cette base est incolore, mais s'altère rapidement à l'air. Elle fond à 144-146°, en se colorant en vert.

Aldéhyde p-chlorobenzoïque et diéthylaniline.

On chauffe, pendant quelques heures, vers 110-115°, un mélange d'aldéhyde

1. Kæswurm. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, 742.

et de diéthylaniline, avec une quantité d'acide oxalique égale au quart de l'amine employée ; on purifie le produit de condensation comme précédemment. La base libre fond à 110°.

Aldéhyde p-chlorobenzoïque et diphénylamine.

Ces deux corps donnent, par condensation, une leucobase amorphe. Oxydée en solution alcoolique par le chloranile, elle engendre une belle matière colorante bleue.

Aldéhyde p-nitrobenzoïque et diéthylaniline.

La combinaison s'effectue, à 100°, sous l'influence de l'acide oxalique. Le rendement est théorique.

La leucobase cristallise dans l'alcool en aiguilles non altérables à l'air, fusibles à 113°.

Le chloranile la transforme en une matière colorante verte.

Réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique, elle donne une *tétraéthyl-p-leucaniline* qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 118° (K.).

Chloral et diméthylaniline[1].

Lorsqu'on chauffe un mélange de diméthylamiline de chloral et de chlorure de zinc, on obtient un produit de condensation qui répond à la formule suivante,

$$C^4HCl^3O^2(C^{16}H^{11}Az),$$

en atomes

$$CCl^3.CH(OH)[C^6H^4Az(CH^3)^2].$$

Chauffé au bain-marie avec une quantité calculée de potasse, ce corps se transforme en *aldéhyde diméthylpara-amidobenzoïque*,

$$C^{18}H^{11}AzO^2.$$

On évapore l'alcool et on purifie le résidu par cristallisation dans de l'alcool faible.

En chauffant, vers 170°, de la diméthylaniline, du chlorure de zinc et de l'aldéhyde diméthyl-p-amidobenzoïque, on obtient de l'*hexaméthyl-p-leucaniline*.

La réaction est plus nette lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'aldéhyde et la base seulement. Après sursaturation, on chauffe pendant une heure au bain-marie, on rend la liqueur alcaline, et on entraîne la

1. Bœssneck. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 365.

diméthylaniline inattaquée dans un courant de vapeur d'eau. On purifie la leucobase par cristallisation dans l'alcool.

Chloral et diéthylaniline.

Chauffe-t-on pendant 5 heures, à 100°, 20 parties d'hydrate de chloral, 50 parties de diéthylaniline et 10 parties de chlorure de zinc, il se forme un dérivé de l'éthane. Chauffe-t-on seulement le mélange à 40° pendant plusieurs jours, on obtient un produit de condensation, ayant pour formule

$$C^4HCl^3O^2(C^{20}H^{15}Az),$$

en atomes

$$CCl^3.CH(OH)[C^6H^4Az(C^2H^5)^2].$$

On reprend la masse par l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque en excès et l'on épuise par l'éther ; on évapore, on distille la diéthylaniline en excès dans un courant de vapeur d'eau ; on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser. On obtient ainsi un chlorhydrate, constitué par des cristaux cubiques.

La base libre est une huile jaune, qui se solidifie au contact de l'acide chlorhydrique.

En la faisant bouillir avec de la potasse, on obtient l'*aldéhyde diéthyl-p-amidobenzoique*, corps qui cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 41° (B.).

Acétyl-o-toluylène-diamine [1].

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^2O^2 = C^4H^2O^2(C^{14}H^{10}Az^2)$.
Atom. . . $C^9H^{12}Az^2O = C^6H^3(CH^3)(AzH^2)(AzH.CO.CH^3)$.

$$(CH^3 : AzH^2 : (AzH.CO.CH^3) = 1 : 3 : 4).$$

On chauffe, au bain-marie, le m-nitro-p-acétotoluide avec de l'eau, de l'acide acétique et de la limaille de fer. Lorsque la couleur jaune du dérivé nitré a disparu, on ajoute de la soude, jusqu'à réaction fortement alcaline, et on porte à l'ébullition pour précipiter tout le fer. On filtre à chaud et on laisse refroidir : la base acétylée se dépose en lamelles fusibles à 130-131°.

Elle est assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et la benzine. Soumise à la distillation, elle perd de l'eau et retransforme en éthényl-toluylène-diamine.

1. Bœssneck. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 1757.

Acétylazimidotoluène.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^9Az^3O^2$.
Atom. . . $C^9H^9Az^3O = C^6H^3(CH^3)\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{Az}{Az}\rangle Az.CO.CH^3$.

Dérivé azoïque qui prend naissance lorsqu'on attaque l'acétyl-o-toluylène-diamine, en solution chlorhydrique, par le nitrite de sodium.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 130°5, pouvant être distillé sans altération.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il reproduit l'o-toluylène-diamine.

Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, il perd de l'acide acétique et se transforme en sulfate d'azimidotoluène.

Le *chloroplatinate d'azimidotoluène*,

$$C^{14}H^7Az^3.HCl.PtCl^2,$$

en atomes

$$[C^6H^3(CH^3)\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{Az}{Az}\rangle AzH.HCl]^2PtCl^4,$$

cristallise en lamelles brillantes, d'un jaune d'or (B.).

Pentaméthylène-diamine ET tétraméthylène-diamine[1].

PENTAMÉTHYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{10}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^5H^{14}Az^2$.

Syn. : *Amylène-diamine.*

Ladenberg a vu que dans l'hydrogénation du cyanure de triméthylène, il y a formation d'ammoniaque, de pipéridine et de pentaméthylène-diamine. Pour isoler cette dernière base, on opère ainsi qu'il suit : le mélange des chlorhydrates est lavé à l'alcool absolu, véhicule qui s'empare du sel de pipéridine; le résidu est alors additionné d'une lessive concentrée de potasse et de potasse

1. Ladenburg. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 780.

solide; le liquide obtenu est séché sur de la potasse caustique, puis rectifié.

La pentaméthylène-diamine est un liquide qui bout à 178-179°. Dans un mélange réfrigérant, elle se prend en cristaux, qui fondent à la température ordinaire.

Le *chloraurate*, le *chloromercurate*, le *picrate* sont des sels cristallisables, très solubles.

Le *periodure* est en beaux cristaux, presque noirs.

TÉTRAMÉTHYLÈNE-DIAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^8H^{12}Az^2$.
Atom. . . $C^4H^{12}Az^2$.

La réduction du cyanure d'éthylène par le sodium et l'alcool est moins régulière que celle de cyanure de triméthylène; il se fait davantage d'ammoniaque et on n'obtient qu'une petite quantité de tétraméthylène-diamine, accompagnée de pyrrolidine.

Lorsque la réduction est terminée, on distille l'alcool, qui entraîne l'ammoniaque et une partie de la pyrrolidine; le résidu est distillé dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, et les bases entraînées sont transformées en chlorhydrates. Après quelques cristallisations dans l'alcool ordinaire, on obtient des lamelles ayant pour formule

$$C^8H^{12}Az^2.2HCl.$$

La base libre se prépare en distillant ce sel avec de la potasse caustique; on dessèche le produit distillé sur la potasse fondue.

La tétraméthylène-diamine est un liquide incolore, bouillant à 158-160°. basse température, elle se prend en une masse cristalline, fondant à 23-24°.

Le *chloroplatinate*,

$$C^8H^{12}Az^2.2HCl.Pt^2Cl^4,$$

cristallise en aiguilles.

Le *chloraurate* et le *picrate* sont des précipités cristallins, peu solubles.

La *pyrrolidine*, qui se forme en même temps que la base précédente, est isolée en traitant le mélange des chlorhydrates par la soude, épuisant ensuite la solution alcaline par l'éther, véhicule qui ne dissout que la pyrrolidine.

La méthode de transformation des cyanures en amines paraît applicable aux monocyanures comme aux dicyanures. En effet, elle permet de transformer le cyanure de benzyle en phényléthylamine, bouillant à 195° (Ladenburg).

Base de Kinkelin et Miller [1].

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{11}Az$.
Atom. . . $C^{10}H^{11}Az$.

Lorsqu'on réduit l'aldéhyde m-nitro-α-méthylcinnamique par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une base non oxygénée, qui répond à la formule ci-dessus. Pour l'isoler, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré, on précipite par l'ammoniaque, et on purifie la base par des cristallisations dans l'éther.

Elle est en lamelles incolores, brillantes, fusibles à 98°; elle bout à 271-272°, sous la pression de 0,718.

Le *chlorhydrate*, le *sulfate* et le *nitrate* sont bien cristallisés et solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{20}H^{11}Az.HCl.PtCl^2 + H^2O^2,$$

se présente sous forme de fines aiguilles.

Chauffé avec du chloroforme et de la potasse alcoolique, la base libre donne la réaction caractéristique des bases primaires (formation du carbylamine).

Le *dérivé acétylé*,

$$C^4H^2O^2(C^{20}H^{11}Az),$$

qui se prépare avec l'anhydride acétique, cristallise en prismes incolores, fusibles à 148°.

Avec l'aldéhyde benzoïque, elle fournit un dérivé $C^{14}H^4(C^{20}H^{11}Az)$, en atomes

$$C^{10}H^9Az : CH.C^6H^5,$$

qui cristallise en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 73°.

Sur la flavaniline [2].

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{16}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{16}Az^2$.

La flavaniline est une base primaire, dont Fischer a effectué la synthèse en chauffant au bain-marie des quantités équimoléculaires d'o-amidoacétophénone

1. Kinkelin et Miller. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 1248.
2. O. Fischer. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 1036.

et de p-amidoacétophénone, avec un poids égal de chlorure de zinc; on fait bouillir avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique et on précipite par une solution saturée de sel marin. On reprend le précipité par l'eau bouillante et on précipite le nouveau par le sel marin.

La flavaniline est donc l'*α-p-amidophényl-γ-lépidine*. Fischer la représente par le schéma suivant :

CH^3 — AzH^2 — Az

Traitée par le sodium, en solution dans l'alcool absolu, la flavaniline fournit une base dont les sels sont incolores. Dans les mêmes conditions, la flavoline ne donne qu'une base liquide, dont le chlorhydrate, qui est très soluble, engendre une nitrosamine cristallisable par le nitrite de sodium.

Flavoquinoléine.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}Az^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{14}Az^2$.

La flavaniline, qui est une amine primaire, donne, par la réaction de Skraup, une *diquinolyline méthylée*, la flavoquinoléine.

On verse graduellement 30 grammes d'acide sulfurique concentré dans un mélange formé de 10 grammes de flavaniline, 5 grammes de nitrobenzine et 30 grammes de glycérine. On chauffe avec précaution, jusqu'à ce que la réaction se manifeste; dès que cette dernière, qui est très violente, s'est calmée, on fait bouillir le mélange pendant 3 heures; on ajoute de l'eau, on enlève la nitrobenzine par un courant de vapeur d'eau, et on ajoute de la soude caustique, jusqu'à réaction alcaline. Il se sépare une masse résineuse, soluble dans l'acide chlorhydrique. On ajoute de la soude caustique, on chauffe au bain métallique vers 300°, et on entraîne le produit dans un courant rapide de vapeur d'eau; on achève la purification par des cristallisations répétées dans l'alcool.

La flavoquinoléine est en cristaux rhombiques, incolores, fusibles à 138°. C'est une base énergique.

Le *chlorhydrate*, en solution étendue, possède une magnifique fluorescence bleue.

L'*iodométhylate*, qu'on prépare avec l'iodure de méthyle, cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles jaunâtres.

Fischer représente la base par le schéma suivant :

Synthèse de la flavoline.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{13}Az = C^{12}H^{4}(C^{20}H^{9}Az)$.
Atom. . . . $C^{16}H^{13}Az$.

Pour effectuer la synthèse de la flavoline, Fischer chauffe au bain-marie, pendant quelques heures, des quantités équimoléculaires d'o-amidoacétophénone et d'acétophénone, en présence de l'alcool étendu et d'une petite quantité de soude. On chasse l'alcool, on épuise par l'éther, et on enlève les corps basiques en agitant le soluté éthéré avec de l'acide chlorhydrique. Par concentration, la liqueur aqueuse abandonne un chlorhydrate, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide chlorhydrique.

Mise en liberté par la soude, la flavoline cristallise dans le pétrole léger en lamelles blanches, épaisses, fondant à 64-65°.

D'après cette synthèse, Fischer considère la flavoline comme une *α-phényl-γ-lépidine :*

Dérivés naphtaliques.

ACIDE NAPHTALIDINE-SULFONIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{9}Az.S^{2}O^{6}$.
Atom. . . $C^{10}H^{8}Az.SO^{3}H$.

Witt a démontré qu'en faisant réagir l'acide sulfurique ordinaire sur l'α-

naphtylamine, on obtient toujours le même corps, l'acide naphtionique de Piria. Il en est autrement lorsqu'on se sert d'acide sulfurique fumant : on obtient un acide α-naphtylamine-sulfoné, isomérique avec celui de Piria.

A de l'acide fumant, contenant 20-25 % d'anhydride, on ajoute peu à peu du chlorhydrate sec d'α-naphtylamine; en versant sur de la glace le produit de la réaction, l'acide sulfoné se sépare en une masse caséiforme. On filtre, on lave et on prépare le sel sodique correspondant; on reprend celui-ci par l'alcool et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, ce qui fournit des lamelles d'un blanc éclatant, qui se colorent aisément à l'air. En décomposant le soluté de ce sel par un acide, il se précipite des flocons blancs, formés d'aiguilles microscopiques.

L'acide naphtalidine-sulfonique se dissout assez facilement dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en partie par le refroidissement, sous forme de flocons. A 15°, il se dissout dans 940 parties d'eau; il est environ 4 fois plus soluble que l'acide naphtionique.

Contrairement aux naphtionates, les naphtalidinates sont efflorescents. Le sel calcique paraît renfermer 3 molécules d'eau, et celui de baryum 4 molécules.

L'acide nitreux engendre un dérivé diazoïque qui, associé au β-naphtol, fournit une roccelline plus jaune et plus soluble que celle qui dérive de l'acide naphtionique[1].

Indépendamment de ces deux dérivés sulfonés de l'α-naphtylamine, Clève en a préparé un troisième en réduisant l'acide nitronaphtaline-sulfonique, dont le chlorure, $C^{20}H^6(S^2O^4Cl)(AzO^4)$, fond à 113°.

Ce troisième isomère, acide amidonaphtaline-sulfoné, se rapproche beaucoup par ses caractères de l'acide de Witt.

NAPHTYLÈNE-ÉTHÉNYLAMIDINE [2].

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{10}Az^2.\\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{10}Az^2 = C^{10}H^6 \begin{matrix}\diagup AzH \diagdown \\ \diagdown Az \,/\!\!/ \end{matrix} C.CH^3.\end{cases}$$

Amidine obtenue par Lellemann et Remy en réduisant, par l'étain et l'acide chlorhydrique, une solution alcoolique d'o-nitro-α-acétonaphtalide : il y a réduction et déshydration. On opère à l'ébullition. Par le refroidissement, il se dépose un chlorostannate, qu'on dissout dans l'eau chaude et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. A l'évaporation, il se dépose des aiguilles incolores, ayant pour formule

$$C^{24}H^{10}Az^2.HCl.$$

Ce sel fournit la base libre sous forme d'une masse blanche, incristallisable.

1. Witt. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 578.
2. Lellemann et Remy. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 796.

Le *chloroplatinate*,

$$C^{24}H^{10}Az^2.HCl.PtCl^2,$$

est un précipité cristallin, d'un jaune clair.

Le *sulfate*,

$$C^{24}H^{10}Az^2.S^2H^2O^8,$$

est un corps floconneux, fondant à 269°.

Le *picrate*,

$$C^{24}H^{10}Az^2.C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

est en lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 242°.

O-NITRO-α-NAPHTYLAMINE.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^8(AzO^4)Az.$
Atom. . . $C^{10}H^8(AzO^2)Az = C^{10}H^6 \langle {AzH^2 \atop AzO^2}.$

On chauffe à 110°, pendant 6 heures, l'o-nitro-α-acétonaphtalide avec une quantité théorique de potasse caustique en solution alcoolique. On précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool.

L'o-nitro-α-naphtylamine fond à 144°. Chauffée avec de la potasse en excès, elle engendre des aiguilles rouge pourpre, représentant la combinaison potassique de l'o-nitro-naphtol :

$$C^{20}H^6K(AzO^4)O^2 + H^2O^2.$$

Naphtylène-diamine.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}Az^2.$
Atom. . . $C^{10}H^{10}Az^2 = C^{10}H^6(AzH^2)^2.$

On réduit à l'ébullition le dérivé précédent, avec une solution chlorhydrique de chlorure stanneux : il se transforme peu à peu, sans se dissoudre, en chlorhydrate de diamine. Ce sel, qu'on purifie par dissolution dans l'eau et précipitation par l'acide chlorhydrique, a pour formule

$$C^{20}H^{10}Az^2.2HCl.$$

Le *sulfate*,

$$2C^{20}H^{10}Az^2.S^2H^2O^8,$$

cristallise en lamelles incolores, possédant un éclat argentin.

La base libre se prépare en décomposant l'un des sels précédents par l'ammoniaque, en solution éthéro-alcoolique, à l'abri de l'air.

Elle est alors en cristaux sensiblement incolores, fusibles à 98°5, appartenant au système orthorhombique.

La β-naphtylamine nitrée se comporte comme son isomère α, en présence du chlorure stanneux.

Le *chlorhydrate*-β,

$$C^{20}H^{10}Az^2.2HCl,$$

ainsi que le *sulfate*,

$$(C^{20}H^{10}Az^2)^2S^2H^2O^8,$$

sont des sels cristallisés.

La base elle-même, dont les cristaux fondent à 98°,5, paraît identique avec la précédente (Lellemann et Remy).

Rouge de Magdala [1].

Formules { Équiv. . . $C^{60}H^{20}Az^4.HCl.$
Atom. . . $C^{30}H^{20}Az^4.HCl.$

Hofmann, qui a analysé le rouge de Magdala en 1869, attribue à ce corps la formule

$$C^{60}H^{21}Az^3.HCl + H^2O^2.$$

Julius, en effectuant cette analyse difficile, a trouvé des chiffres qui conduisent à la composition d'un corps tétrazoté, dont la valeur concorde avec ceux fournis par le *chloroplatinate*,

$$C^{60}H^{20}Az^4.HCl.PtCl^2.$$

Il en résulte que le rouge de Magdala se rapproche plutôt des safranines que des indulines, parmi lesquelles on l'avait rangé jusqu'ici.

Pour obtenir le chlorhydrate pur, on dissout le produit commercial dans l'alcool et on ajoute de l'acide sulfurique. Il se dépose un sulfate, en cristaux mal définis, qu'on redissout dans une quantité d'alcool aussi faible que possible; on additionne alors le liquide, à chaud, du tiers de son volume d'acide sulfurique étendu. En répétant deux ou trois fois ce traitement, on obtient finalement un sulfate en aiguilles brillantes. On dissout ce sel dans l'alcool étendu, et on précipite par le chlorure de baryum; on filtre, on précipite le chlorhydrate par l'eau, puis on fait cristalliser ce sel, à deux reprises différentes, dans de l'alcool acidulé avec de l'acide chlorhydrique.

1. Julius. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 1365.

La solution alcoolique de ce chlorhydrate, additionnée de chlorure platinique, donne un précipité amorphe, qui se transforme rapidement en aiguilles soyeuses,

---

Eurhodine [1].

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{13}Az^{3}$. Atom. . . $C^{17}H^{13}Az^{3}$.

Witt a donné le nom d'*eurhodines* à une nouvelle classe de matières colorantes qu'on obtient en faisant réagir le chlorhydrate d'α-naphtylamine sur les dérivés o-amidoazoïques, alors que les dérivés paramidoazoïques fournissent, dans les mêmes circonstances, des indulines. Lorsque le composé azoïque est mixte, c'est-à-dire renferme des groupes amidés en position *ortho* et *para*, comme la chrysoïdine, il engendre uniquement une eurhodine.

L'*eurhodine ordinaire* se prépare en chauffant à 130° l'o-amido-azotoluène, fondant à 118°,5, avec du chlorhydrate d'α-naphtylamine, dissous dans du phénol, par exemple. Lorsque la liqueur, d'abord verte, prend une coloration rouge, on précipite par un excès de toluène le chlorhydrate d'eurhodine. On lave ce sel à l'éther et on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante, acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Mise en liberté par l'ammoniaque, la base est sous forme de flocons jaunes, devenant cristallins à l'ébullition ; on la purifie par des cristallisations dans l'aniline et dans le phénol.

Dissoute dans l'acide sulfurique, l'eurhodine donne lieu, par une affusion d'eau, à des phénomènes de coloration analogues à ceux qu'on observe avec la safranine. La dissolution éthérée possède une fluorescence qui rappelle celle de la phosphine.

Les dérivés de l'eurhodine sont très stables : la plupart se subliment facilement, presque sans décomposition. Ils sont en cristaux volumineux, de couleur jaune ou orangée.

Le *chlorhydrate* a pour formule

$$C^{34}H^{13}Az^{3}.HCl + H^{2}O^{2}.$$

Le *nitrate* est à peine soluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Chauffé pendant 3 heures en vase clos, vers 180° avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu, l'eurhodine se transforme en un composé nouveau, l'*eurhodol*, qui possède à la fois les propriétés d'une base et celles d'un phénol. Ce corps, qui cristallise en petites lamelles orangées, est une matière colorante, qui teint les fibres animales en orange.

1. Witt. *Deuts. Ch. Gesells.*, t. XIX, p. 441 et 914.

En chauffant le chlorhydrate d'eurhodine avec l'acide absolu et du nitrite d'amyle, il se dégage de l'azote et il y a formation d'une base nouvelle, qu'on isole ainsi qu'il suit : on étend d'eau, on décante la couche supérieure, qu'on lave à la soude, afin d'enlever les phénols ; on lave à l'eau, on entraîne l'alcool amylique dans un courant de vapeur d'eau, et on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique ; on filtre, on précipite par la soude et on purifie par la base dans l'alcool faible.

On obtient aussi une poudre cristalline, jaune clair, fondant à 156°, se dissolvant en rouge carmin dans l'acide sulfurique concentré. Ce corps présente les plus grandes analogies avec la *naphtyltoluiquinoxaline*, dérivé obtenu par Hinsberg en faisant réagir le β-naphtoquinon sur l'o-crésylène-diamine.

En opérant au réfrigérant ascendant avec du nitrite d'éthyle, toujours en présence de l'alcool, il se forme une substance rouge, insoluble dans l'alcool, probablement un dérivé amidoazoïque de l'eurhodine ; elle est accompagnée d'une substance soluble, qui cristallise en longues aiguilles brillantes, d'un jaune clair, fusibles à 175°, solubles en rouge dans l'acide sulfurique concentré.

Ce dernier corps, qui constitue l'*éther éthylique de l'eurhodol*,

$$C^4H^4(C^{34}H^{12}Az^2O^2),$$

est un éther très stable, car il résiste à la potasse bouillante et aux acides concentrés.

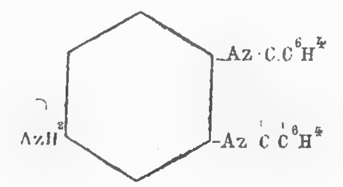
Witt a cherché à obtenir une eurhodine en faisant réagir le phénanthraquinon sur l'orthotriamidobenzine (1 : 2 : 4), provenant de la réduction de la chrysoïdine. La réaction peut même être effectuée avec la chrysoïdine elle-même.

A cet effet, on dissout 2 grammes de chrysoïdine dans 50 grammes d'acide acétique cristallisable, on ajoute à chaud du chlorure de zinc, jusqu'à décoloration, on verse le soluté dans 50 centimètres cubes d'acide acétique, tenant en dissolution 1 gramme de phénanthraquinon. Le mélange, qui se colore en rouge pourpre, est précipité par l'eau ; on porte à l'ébullition pour coaguler le précipité visqueux, qui s'est formé ; on le purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et de phénol.

On obtient ainsi une poudre brune, cristalline, chatoyante, possédant les propriétés générales des eurhodines et répondant à la formule

$$C^{40}H^{13}Az^3.$$

Witt attribue à ce dérivé le schéma suivant :



Il représente l'eurhodine ordinaire, dérivant de l'o-amidoazotoluène, par le schéma suivant :

Az
Az
AzH²

D'autres diacétones, comme le β-naphtoquinon, le benzyle, l'isatine, réagissent également sur la triamidobenzine (1 : 2 : 4) pour engendrer ses eurhodines. Il en est de même avec le glyoxal, l'acide dioxytartrique.

Avec l'acide leuconique, il y a formation d'une matière colorante rouge-violet, que les acides font virer au jaune brun (Witt).

En oxydant par le ferricyanure de potassium, en solution alcaline, un mélange d'α-naphtol et d'o-crésylène-diamine, on obtient une matière colorante bleue, peu stable, qui paraît appartenir à la classe des indophénols.

Avec le β-naphtol, dans les mêmes circonstances, il se forme, à côté d'une matière colorante rouge, insoluble dans l'acide chlorhydrique, un dérivé doué de propriétés basiques, fusible à 179°,8, cristallisant dans le toluène en aiguilles d'un jaune clair.

Cette base, qui possède les propriétés d'une β-β-*naphtylène-toluquinoxaline*, distille sans décomposition à une température élevée. Elle se dissout au rouge violacé dans l'acide sulfurique concentré, coloration qui passe au jaune par une affusion d'eau. L'acide sulfurique fumant engendre avec elle un dérivé sulfoné, et l'acide nitrique un dérivé nitré bien défini.

Witt a proposé le schéma suivant pour la β-β-naphtylène-toluquinoxaline :

Az
CH²
Az

FIN

BIBLIOGRAPHIE

ES ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS

A

Ador et Baeyer. — Sur l'aldéhydine, dérivé de l'aldéhyde-ammoniaque. *Soc. ch.*, t. XII, 137.
Ador et Meyer. — Sur l'acide sulfanilique. *Soc. ch.*, t. XV, 241.
Aguiar. Diamines dérivées des dinitronaphtalines α et β. *Soc. ch.*, t. XIII, 462.
— Sur quelques dérivés des diamidonaphtalines α et β, *Soc. ch.*, t. XXII, 400.
Aguiar et Lautemann. — Dérivés de la trinitro et de la tétranitronaphtaline. *Soc. ch.*, t. I, 321, 431. — Naphtalines nitrées et bases qui en dérivent, *id.*, t. III, 256.
Alexeeff. Sur la réduction de la nitrobenzine par l'amalgame de sodium. *Soc. ch.*, t. I, 324.
— Sur le nitrotoluène cristallisé de Zaworsky, *Soc. ch.*, t. VII, 376.
— Sur l'azobenzide, t. XI, *Soc. ch.*, t. XI, 159.
— Structure des comp. diazoïques. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 684. — Azobenzide, *id.*, 685.
— Forme cristalline de l'azobenzol. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 552.
— Mélange d'aniline et d'eau. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 145.
— Mélange d'aniline et de benzine. *Soc. ch.*, t. XL. 561.
Amato. Action de l'aniline sur le chloral. *Soc. ch.*, t. XXVI, 361.
Ambühl et Wurster. — Acides nitrobenzoïques isomériques et leurs relations avec les phénylène-diamines. *Soc. ch.*, t. XXII, 201.
Amstrong. Action du sodium sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XIX, 468.
— Action de l'acide sulfurique sur les anilines substituées. *Soc. ch.*, t. XX, 381.
Anderson. Distillation sèche des matières animales. *Ann. Phys. et Chim.*, t. XXXIV, 352.
Andresen. Action des quinons sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XLII, 488.
Andresen et Maly. — Recherches sur la caféine et sur la caféidine. *Soc. ch.*, t. XL, 461.
Andresen et Schmitt. — Action des amines aromatiques primaires sur le trichloroquinon chlorimide. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 173.
Annaheim. Dinitro et diiododinitroxysulfobenzine. *Soc. ch.*, t. XXVII, 32, 417.
Anschutz. Recherches sur la chrysaniline. — Picrate d'acridine. *Soc. ch.*, t. XLIII, 514.
Anschutz et Heusler. — Réduction partielle des corps aromatiques polynitrés au moyen du chlorure d'étain. *Soc. ch.*, t. XLVI, 855.
Anschutz et Schultz. — Action du sodium sur les dérivés halogénés de l'aniline. *Soc. ch.*, t. XXX, 279.
— Azobenzide. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 29.
Atterberg. Dérivés de la naphtaline dinitrée α et β. *Soc. ch.*, t. XXVII, 405.
Aufterlitz. Fixation des couleurs d'aniline. *Soc. ch.*, t. XX, 570.
Auger. Action de l'œnanthol et du chlorure d'œnanthyle sur la diméthylaniline, en présence du chlorure de zinc. *Soc. ch.*, t. XLVII, 42.
Austen. Dérivés nitrés de la diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXII, 470.
Auwers. Sur l'étude du pseudocuménol et de la pseudocumidine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 81.

B

Beilstein et Koubatow. — Toluidine dinitrée. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 328. — Paratoluidine. *Id.*, 638.
— Chloronitralilines. *Soc. ch.*, t. XXXII, 426; t. XXVII, 30; t. XXVIII, 110. — Anilines chlorées. *Id.*, 648; t. XXX, 25.
— Chlorophénylène-diamine. *Id.*, 537. — Métachloraniline, t. XXII, 546; t. XXVII, 30, 200, 372.
Beilstein (Th.). — Dérivés chlorés de la métachloracétanilide, t. XXX, 537.
Beilstein et Kulberg. — Nitrotoluine et toluidines isomériques. *Soc. ch.*, t. XIII, 262 et t. XIV, 293. — Nitréthylbenzines et xylidines isomériques. *Id.*, 264. — Orthonitrotoluène, t. XV, 115. — Orthotoluidine nitrée, t. XV, 249. — Toluylène-diamine, *id.*, 249.
Bel. Réduction du nitrobenzanilide. *Soc. ch.*, t. XXII, 373.
Bell. Réduction de la benzonitraniline. *Soc. ch.*, t. XXIV, 213.
— Sur le pyrrol et ses dérivés. *Soc. ch.*, t. XXX, 357; t. XXVII, 272; t. XXII, 409.
Benedick et Weselsky. — Dérivés azoïques de la naphtylamine. *Soc. ch.*, t. XXXII, 540.
Berend. Action du chlorure de sulfuryle sur la diéthylamine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 330, et t. XXXVII, 53. Diméthylquinoléine, t. XLIV, 245, 249.
Berger. Action de l'acétamide sur le phénylcyanamide. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 571.
— Guanidines de l'o-toluidine et ses dérivés cyanogénés. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 417.
— Sur les guanidines substituées. *Id.*, p. 500.
Berlin. Sur les amines de l'alcool benzylique chloré. *Soc. ch.*, t. XIII, 67.
Bernheimer. Produits de transformation de l'acide glutamique; pyridine et pipéridine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 159.
— Sur les ferricyanures d'ammoniums organiques. *Soc. ch.*, t. XXXII, 512.
Bernthsen. Sur une base dérivée de l'acide phénylacétique et correspondant à l'acédiamine. *Soc. ch.*, t. XXVI, 205.
— Sur les amidines des acides monobasiques. *Soc. ch.*, t. XXVI, 382.
— Nitrotoluidine du nitrotoluène liquide. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 519.
— Sur une benzényl-diphényldiamine. *Soc. ch.*, t. XXX, 210.
— Sur une base $C^{36}H^{13}Az$ dérivée du benzényl-isodiphényldiamine et sur sa préparation en partant de la benzoyldiphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 478, et t. XL, 319.
— Sur une base isomère de la benzidine, obtenue par le passage de vapeurs d'aniline dans un tube chauffé au rouge. *Soc. ch.*, t. XLVI, 842.
Bernthsen et Beuder. — Sur la formation des nitriles par les acides organiques et les amines : synthèse de l'acridine. *Soc. ch.*, t. XLII, 56. Méthyl et phénylacridine. *Id.*, 57.
— Recherches sur les combinaisons de l'acridine. *Soc. ch.*, 527.
Bernthsen et Hess. — Recherches sur les oxy et les amido-phénylacridines. *Soc. ch.*, t. XLVI, 639.
Bernthsen et Szymanski. — Sur de nouvelles préparations de diamines : benzylidène-monophényldiamine. *Soc. ch.*, t. XXXV, 521.
Bernthsen et Traube. — Sur la butylacridine et l'acide acridyl-benzoïque. *Soc. ch.*, t. XLIV, 472.
Bernthsen et Trompetter. — Amidines et thiamides. *Soc. ch.*, t. XXXII, 211.
Berthelot. Observ. sur les nouveaux nitriles. *Soc. ch.*, t. VIII, 401.
— Sur la toluidine et la pseudotoluidine. *Soc. ch.*, t. XI, 381.
— Recherches sur les alcalis organiques artificiels; éthylamine et trimétylamine. *Ann. Chim. Phys.*, t. XXIII, 243; 5e série.
— Production des alcalis méthyliques et éthyliques par le chlorhydrate d'ammoniaque. *Ann. Chim. Phys.*, t. XXXVIII, 63; 3e série.
Berthelot et de Luca. — Action de l'ammoniaque sur la glycérine. *Ann. Chim. Phys.*, t. XLVIII, 317; 3e série.
Berthelot et Vieille. — Sur le nitrate de diazobenzol; sa chaleur de combustion. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 385-387.
Beyer. Dérivés de la tyrosine. *Soc. ch.*, t. VIII, 368.
— Sur l'α-p-diméthylquinoléine; synthèses de la cincholépidine et de la p-phénylquinaldine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 772.
Beyer (C.). Sur un homologue de la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XLV, 401 et 634.
— Disuccinyle-phénylène-diamine. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 133.
Biedermann. Action de l'anhydride phtalique sur les diamines aromatiques. *Soc. ch.*, t. XXIX, 265.
— Éthyldiphénylène-diamine. *Soc. ch.*, t. XXII, 383.
Biedermann et Ledoux. — Recherche sur le mésitol. *Soc. ch.*, t. XXIV, 210.
Bindschleder. Séparation des toluidines. *Soc. ch.*, t. XX, 228.
— Contributions à l'étude des safranines. *Soc. ch.*, t. XL, 332.
Binks. Résidus de fabrication des couleurs d'aniline. *Soc. ch.*, t. XVIII, 383.
Biot et Thirault. — Mordant pour teindre le coton en bleu d'aniline soluble. *Soc. ch.*, t. XV, 352.
Bladin. Action du cyanogène sur les toluidines. *Soc. ch.*, t. XL, 125.
— Action du cyanogène sur les phénylhydrazines. *Soc. ch.*, t. XLV, 185.

Blank et Knorr. — Action des éthers éthylacétiques substitués sur la phénylhydrazine. *Soc. ch.*, t. XLIV, 402.
Blau et Weidel. — Recherches sur les dérivés de la pyridine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 451.
Bleunard. Action de la triméthylamine sur le sulfure de carbone. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 13.
Blumer-Zweifel. — Bleu d'aniline solide. *Soc. ch.*, t. XI, 266 ; pour impression, *id.*, t. XVII, 237.
— Violet de naphtylamine. *Soc. ch.*, t. XIV, 350.
Bœhringer et Forst. — Sur la chiténidine, dérivé de la quinidine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 464.
Bœsler. Sur l'orthocrésylhydrazine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 81.
Bœssneck. Dérivés de l'acide α-naphtoïque : α-naphtyl-éthényl-diphényldiamine. *Soc. ch.*, t. XL, 318.
— Sur les produits de condensation de l'hydrate de chloral avec les amines aromatiques tertiaires. *Soc. ch.*, t. XLV, 920.
— Action de l'aniline sur le chlorure de benzylène. *Soc. ch.*, t. XXXI, 452 ; sur le chlorure de thionyle, t. XXXII, 31 ; avec l'acide glyoxylique, *id.*, 199.
— Formation du pyrrol. *Soc. ch.*, t. XXVI, 675.
— Sur les acides picoline-monocarboné et pyridine dicarboné. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 517.
— Acide uvitonique. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 167.
— Acide tricarbopyridique ; synthèse de la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 410, 411.
— Dérivés de la quinoléine, t. XXXVIII, 241, 341.
Bœttinger. Action de l'aniline sur l'acide pyruvique. *Soc. ch.*, t. XXX, 133, et t. XLIII, 436. — Sur le chlorure de benzylène, *id.*, t. XXXIII, 365.
— Sur quelques dérivés pyridiques, *Soc. ch.*, t. XLIII, 140.
Bollert. Dérivés de l'anthramine. *Soc. ch.*, t. XLII, 50.
Bollert et Liebermann. — Dérivés de l'anthramine, t. XXXVIII, 331, 332. — Hydrure d'anthramine, *id.*, 332.
Bolley. Fabrication des couleurs d'aniline. *Soc. ch.*, 1863, 119.
Bornemann. Sur la pseudophénanthroline au p-phénylène-diamine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 858.
Borodin. Hydrocuminamide. *Soc. ch.*, t. XXI, 318.
Bosetti. Cévidine et Vératroïne. *Soc. ch.*, t. XL, 246.
Bottler et Claus. — Sur les toluylquinines. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 529.
Bouchardat. (G.). — Synthèse de la guanidine. *Soc. ch.*, t. XIII, 340.
— Bases organiques dérivées des sucres : dulcitamine. *Soc. ch.*, t. XVII, 539.
Bourcart. Action de l'aniline sur la safranine et la mauvéine. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 195.
Bourgoin. Action de l'aniline sur l'éthylène perchloré. *Soc. ch.*, t. XXIII, 344,
— Recherches chimiques sur le cerveau. *Journ de Pharm. et de chimie*, t. III, 420 ; 1866.
— Note sur la purification de la cérébrine. *Soc. ch.*, t. XXII, 443.
Boutlerow. Hexaméthylénamine. *Soc. ch.*, t. VIII, 268.
— Cincholutidine (Éthylpyridine ?) — Alcali dérivé de la quinine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 533, et t. XXXIV, 43.
Braconnot. Sucre de gélatine. *Ann. Phys. Chim.*, t. XIII, 114, 1820.
Brand. Noir d'aniline. *Soc. ch.*, t. XXVII, 430 ; t. XIX, 428.
Brandowski. Sur les produits de condensation du valérate et du caproate de guanidine. *Soc. ch.*, t. XXVI, 352.
Braun et Greiff. — Décomp. de l'aniline du commerce. *Soc. ch.*, t. XVIII, 456.
Brauner. Transformation directe de l'iodure d'isobutyle en triméthylcarbinamine. *Soc. ch.*, t. XXXI, 366 ; t. XXXIV, 362.
Brauns. Action de l'aniline et de la toluidine sur le nitro-β-naphtoquinon. *Soc. ch.*, t. XLIV, 339.
Brieger. Contribution à l'histoire de l'acide cynurénique. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 543.
— Faits pour servir à l'histoire des alcaloïdes de la putréfaction. *Soc. ch.*, t. XLI, 469. — Sur le scatol, t. XXIX, 471 ; t. XXXI, 111.
Brimmeyr. Séparation de l'aniline et de la toluidine. *Soc. ch.*, t. IV, 202.
Brooks. Couleurs d'aniline sur garancés. *Soc. ch.*, 1861, 401.
Bruckner. Nitrosulfocarbanilide. *Soc. ch.*, t. XX, 347.
— Dérivés nitrés de la sulfocarbanilide. *Soc. ch.*, t. XXIII, 271.
— Oxydation des dérivés méthyliqnes azotés de la benzine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 377.
Bruhl. Dérivés de la péridine. *Soc. ch.*, t. XVI, 305.
— Sur la constitution des acides amidés. *Soc. ch.*, t. XXV, 75 ; t. XXVI, 281.
Brunner. Décomposition de la di et de la tribenzylamine. *Soc. ch.*, t. XIII, 65.
Brunner et Brandenburg. — Violet méthylé et bleu de diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXX, 208.
Buch. Sur la transformation des phénols en amines. *Soc. ch.*, t. XLV, 534.
Buch et Zega. — Action de l'aniline sur l'orcine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 735.
Buchanan et Glaser. — Synthèse de l'acide hydro-p-coumarique. *Soc. ch.*, t. XIII. 77.

Buchner (E.). Décomposition singulière de la parabromaniline. *Soc. ch.*, t. XXIV, 557.
Buckney. Action de l'amalgame de sodium sur la nitro-p-toluidine, en solution alcoolique. *Soc. ch.*, t. XXXII, 76.
Buckton et Odling. — Action du sublimé sur la sulfocarbaniline, *Soc. ch.*, t. XIII, 246.
Buff. Sur les acides amido-toluylène sulfureux. *Soc. ch.*, t. XIV, 409.
Bulard. Application du rouge d'aniline à l'impression. *Soc. ch.*, 1863, 169.
Bulisinski. Sur la sarcosine. *Soc. ch.*, t. X, 312.
Bulk. Dérivés sulfoconjugués du bleu d'aniline. *Soc. ch.*, t. XVIII, 277.
Byk. Sur la désulfuration du sulfocyanate de guanidine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 205.

C

Cahours et Pelouze. — Recherches sur les pétroles d'Amérique : hexylamine, heptylamine, etc. *Ann. Phys. et Chim.*, t. I, p. 5, 1864.
Cahours et Étard. — Recherches sur la nicotine, *Soc. ch.*, t. XXXIV, 449.
Calm. Action de l'aniline sur la résorcine et l'hydroquinon. *Soc, ch.*, t. XLII, 427.
— Sur les dérivés de la p-oxy-diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XLIV, 481.
Calm et Heumann. — Sur l'azobenzol ; dérivés chlorés et nitrés. *Soc. ch.*, t. XXXV, 686.
Cannizzaro. Alcool anisique et amines qui en dérivent. *Rép. de Chim.*, t. II, 265 ; 1860.
— Amines benzyliques. *Soc. ch.*, t. II, 126 ; t. IV, 218.
Canzoneri et Spica. — Action du chlorure de zinc sur le formamide et l'éther acéto-acétique. *Soc. ch.*, t. XLIV, 274, 280 ; et t. XLVII. 71.
Carey Lea. *Rép. de chim. pure*, 238, 1862 ; préparation des éthylamines.
Caro et Griess. — Fabrication de la diazobenzine. *Soc. ch.*, t. VII, 270.
Caro et Graebe. — Acridine. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 661.
Carstanjen. Oxydation de l'éthylamine. *Rép. de chim. pure*, 616 ; 1863.
Cech. Action des amines sur le chloral. *Soc. ch.*, t. XXIX, 125. — Dichloracétanilide. *id.*, 516. — Amines et chloral, *id.*, t. XXVIII, 111.
Chapmann. Action des acides sur la naphtylamine. *Soc. ch.*, t, VII, 519.
Chichester et Bell. — Observation sur le pyrrol et ses dérivés. *Soc. ch.*, t. XXXII, 409.
— Action du zinc sur le succinimide, t. XXXIV, 582.
Ciamician. Combinaison de la série du Pyrrol. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 34, 622.
Ciamician et Dennstedt. — Dérivés de l'acide pyromucique, t. XXXVII, 59. — Action du chloroforme sur la combinaison potassique du pyrrol. *Id.*, p. 64. — Nouvel homologue du pyrrol, 65.
— Transformation du pyrrol en pyridine, t. XXXVIII, 208.
— Sur la furfurilamine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 451.
— Combinaisons dans la série du pyrrol : tétroluréthane, tétrolurée, allylpyrrol. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 457.
— Action de l'hydrogène naissant sur le pyrrol. *Id.*, 127.
— Dihydropyrrol. *Soc. ch.*, t. XL, 568. — Pyrroline. — Sur l'acétyl-pyrrol et le pseudo-métyl-pyrrol. *Soc. ch.*, t. XLVIII, 294.
— Action de l'anhydride acétique, de l'anhydride benzoïque et de l'hydroxylamine sur le pyrrol. *Soc. ch.*, t. XLIII, 143.
Ciamician et Magnaghi. — Sur le méthylpyrrol. *Soc. ch.*, t. XLV, 627. — Carbonylpyrrol, 662. — Dérivés du pyrrol. *Soc. ch.*, t. XLVI, 10.
— Action du perchlorure de phosphore sur l'alloxane : pirimidine tétrachlorée. *Soc. ch.*, t. XLVI. 516.
— Sur les produits de condensation du pyrrol avec l'alloxane. *Soc. ch.*, t. XLVII, 71.
Ciamician et Silber. — Etude sur les composés de la série du pyrrol. *Soc. ch.*, t. XLIII, 296.
— Pyridine monobromée. *Soc. ch.*, t. XLV, 626.
— Pyrrol tétrachloré, *id.*, 476. — Action des halogènes, t. XLV, 904.
— Action des hypochlorites et des hypobromites alcalins sur le pyrrol, t. XLIV, 463.
— Acide α-carbopyrolique en partant du pyrrol. *Id.*, 464.
Ciamician et Weidel. — Recherches sur les dérivés du goudron animal. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 383.
Claessen Lundvall. — Réaction de l'ammoniaque et des amines sur les sulfates de méthyle et d'éthyle. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 79.
Clarke et Beamer. — Nouveaux sels d'aniline. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 108.

CLARKE ET FITTIG. — Acide amido-valérique. *Soc. ch.*, t. VII, 253.
CLASSEN. Sels de tétréthylammonium. *Soc. ch.*, t. IV, 215.
CLAUS. Azophénylène. *Soc. ch.*, t. XVIII, 355; t. XX, 457; t. XXIV, 303; t. XXV, 368.
— Chlorhydrinimide. *Soc. ch.*, t. XVII, 559.
— Distillation du chlorhydrinimide. *Soc. ch.*, t. XXIV, 477.
— Sur la diquinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 30.
— Synthèse des homologues de l'aniline par l'action du sodium et des bromures alcooliques. — Azobenzol. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 469.
— Action de $PhCl^2$ sur l'acétyle et la benzoyldiphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 321. — Sur la quinoléine, t. XLVI, 166.
CLAUS ET DOERRENBERG. — Action de l'aniline sur la dichlorhydrine. *Soc. ch.*, t. XXIV, 557.
CLAUS ET GLYCKHERR. — Chlorure de benzyl-quinoléine. *Soc. ch.*, t. XLII, 47.
CLAUS ET HIMMELMANN. — Sur la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 255.
CLAUS ET ISTEL. — Dérivés quinoléiques. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 239.
CLAUS ET ISTEL. — Tétrabromoquinoléine et diiodoquinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 239.
CLAUS ET KEESE. — Névrine et sincaline. *Soc. ch.*, t. IX, 242.
CLAUS ET KRALL. — Action du chlorure de soufre sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XV, 238.
CLAUS ET NICOLAYSEN. — Sur la phénylacridine. *Soc. ch.*, t, XLVI, 178.
CLAUS ET RAUTENBERG. — Action de la potasse sur les iodures de méthyl et d'éthyl-diméthylaniline, t. XXXVI, 458.
CLAUS ET RICHTER. — Action du perchlorure de phosphore et de l'anhydride phosphorique sur la benzoyle-β-phénylamine et la benzoyle-di-β-naphtylamine. *Soc. ch.*, t. XLIV, 479.
CLAUS ET ROQUET. — Action de Na sur la p-bromaniline. *Soc. ch.*, t. XLI, 82.
CLAUS ET SCHARE. — Action du perchlorure de phosphore sur la benzodiphénylamine. *Id.*, 239.
CLAUS ET STEINBERG. — Action du sodium et de l'éther méthyliodhydrique sur la m-bromo-p-toluidine, ainsi que sur la diméthyl-p-homophénylamine-méthylparatoluidine. *Soc. ch.*, t. XLI, 83.
CLEMM. Sur les chlorures des acides picrique et dinitrophénique. *Soc. ch.*, t. XIV, 268.
CLERMONT (P. DE). — Action des sulfocyanates sur les amines. *Soc. ch.*, t. XXVII, 198.
CLÈVE. Acides nitronaphtyle sulfureux et dérivés. *Soc. ch.*, t. XXIV, 506.
— Sur la naphtylamine dichlorée. *Soc. ch.*, t. XXIX, 500.
— Action du benzaldéhyde sur l'hydrazobenzol. *Soc. ch.*, t. XLV, 188.
CLÈVE ET SKRAUP. — Sur l'α et la β-naphtoquinoléine, XL, 550-555. — Acide pipéridine-carbonique. *Id.*, 557.
CLÈVE ET WEIDEL. — Dérivés de la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 513.
COCHIN. Sur quelques combinaisons du platine : aniline, toluidine, etc. *Soc. ch.*, t. XXXI, 498.
COLLIN ET NŒTLING. — Sur la formation du bleu d'aniline. *Soc. ch.*, t. XLIII, 440.
— Sur l'acide pyridine-dicarbonique. *Id.*, 440.
— Sur quelques modes de nitration : aniline, acétanilide, toluidine, etc. *Id.*, 441.
— Sur la nitro-o-toluidine, fusible à 107°, et sur les dérivés. *Id.*, 444.
COMAILLE. Coralline. *Soc. ch.*, t. XX, 528.
COPPOLA. Sur la genèse des ptomaïnes. *Soc. ch.*, t. XL, 338 et 339.
COQUILLION. Noir d'aniline électrolytique. *Soc. ch.*, t. XXV, 46.
COSACK. Urées substituées des toluidines isomères. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 252.
— Sur quelques dérivés de la toluidine : orthocrésylurée, métacrésylurée, métacrésyluréthane, etc. *Soc. ch.*, t, XXXV, 624.
COSINER. Dérivés de la β-naphtylamine, t. XXXVI, 500.
COUERBE. Analyse chimique du cerveau. *Ann. Chim. Phys.*, t. LVI, 161; 1834.
COUPIER. Rouge de toluidine. *Soc. ch.*, t. IV, 312. — Matières colorantes dérivées du goudron de houille, t. VI, 500. — Noir d'aniline, t. IX, 79. — Fabrication du rouge d'aniline, t. XI, 269. — Fuchsine sans arsenic, t. XIX, 569.
CRASNER. Sur les parties constituantes de la soie. *Soc. ch.*, t. VI, 167.
CROSLEY. Rouge d'aniline. *Soc. ch.*, 1863, 8.
CUNERTH. Nitrotoluidine. *Soc. ch.*, t. XXII, 382.
CUSTER. Action de l'éther chloroxycarbonique sur la mono et la diéthylamine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 361.
CZUMPELIK. Cumonitrilamine. *Soc. ch.*, t. XII, 481.
— Cumynamine. *Id.*, t. XIII, 80

D

DAFERT. Recherches sur les périodures d'amines : pipéridine, quinoléine, etc. *Soc. ch.*, t. XL, 545.
DALE ET SCHORLEMMER. — Combinaisons des phénols avec les amines. *Soc. ch.*, t. XL. 451.
— Transformation de l'amine en rosaniline, *id.*, t. XXVIII, 422.
DARIDSON. Action du bromure d'éthylène sur la pyridine. *Soc. ch.*, 1862, 285.
DEBUS Préparation de la méthylamine avec CyH et l'hydrogène, *Soc. ch.*, t. I, 381.
DECHEND ET WICHELHAUS. — Action de l'aniline sur la nitrobenzine. *Soc. ch.*, t. XXVI, 290.
DELITSCH. Sur la synthèse de la guanidine, *Soc. ch.*, t. XXI, 310.
DELVAUX. Rouge d'aniline. *Soc. ch.*, t. II, 315. — Action de l'acide chromique sur l'aniline, t. IV, 4.
DEMOLE, Oxéthénamilide. *Soc. ch.*, t. XX, 545. — Oxéthène-toluidine, t. XXII, 463, 551; Isobutylamine. *Id.*, 453.
DENNSTEDT. Dérivés de la p-bromaniline. *Soc. ch.*, t. XXXV, 183.
DENNSTEDT ET ZIMMERMANN. — Action du chlorure d'acétyle sur la pyridine. *Soc. ch.*, t. XLVII, 74.
DEPOUILLY. Gris d'aniline. *Soc. ch.*, t. VI, 174.
— Combinaisons de sels métalliques avec les ammoniaques composées. *Soc. ch.* t, XXX, 482.
— Action du chlorure de benzoyle sur la leucine, *id.*, 561.
DESSAIGNES. Méthyluramine. *Comptes rendus*, t. XXXVIII, 839; t. XLI, 1258.
DESTREM. Action de l'étincelle d'induction sur la benzine, le toluène, l'aniline. *Soc. ch.*, t. XLII, 267.
DEUMELANDT. Recherche sur le xylène. *Soc. ch.*, t. VII, 210.
DEVAR. Sur les produits d'oxydation de la picoline. *Soc. ch.*, t. XV, 271.
— Transformation de la leucoline en aniline. *Soc. ch.*, t. XXIX, 251.
DEVAR ET SCOTT. — Sur le poids moléculaire des ammoniaques de substitution : triéthylamine. *Ann. Chim. Phys.*, t. XXX, 494 ; 5e série.
DŒBNER. Matière colorantes du bichlorobenzol et des amines aromatiques, t. XXXII, 70.
— Combinaisons du trichlorure de benzyle avec les bases tertiaires, t. XXXIV, 279.
— Diamines tertiaires observées dans la fabrication des méthylanilines, *id.*, t. XXXIII, 491.
— Action du chlorure de benzényle sur les amines. *Soc. ch.*, t. XXXV, 455; t. XXXVI, 593.
— Sur les combinaisons des amines avec le chlorure de benzényle. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 231.
DŒBNER ET VON MILLER. — Dérivés de l'α-phénylquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 865.
— Sur un homologue de la quinoléine, t. XXXVII, 332; t. XXXIX, 538.
— Bases quinaldiniques. *Soc. ch.*, t. XLII, 599. — Acide quinaldique, 601 ; t. XLVI, 167.
— Sur la phénylquinoléine, t. XLII, 137.
— Sur les homologues de la quinaldine. *Soc. ch.*, 394 et 398.
— Sur une triméthylquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 177.
DŒBNER ET WEISS. — Sur la benzoaniline, *Soc. ch.*, t. XXXVII, 149.
DOER. Dérivés du diphénylméthane. *Soc. ch.*, t. XVIII, 504.
DONATH. Action physiologique et réactions chimiques de la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 382.
DORP ET HOOGEWERFF. — Oxydation de quelques composés azotés par le permanganate de potassium. *Soc. ch.*, t. XXX, 462.
— Sur les acides carbopyridiques. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 391.
— Acides tricarbopyridiques dérivés des alcaloïdes des quinquinas. *Id.*, 393.
— Sur la quinoléine du goudron de houille et des alcaloïdes du quinquina, et sur son oxydation au moyen du permanganate de potassium. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 348.
DREBES. Acide disulfanilique. *Soc. ch.*, t. XXVI, 352.
DRECHSEL. Cyanamide. *Soc. ch.*, t. XXI, 445.
DREWSEN. Sur l'α-méthylquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLII, 138.
DUPUY. Violet direct de méthylamine sur coton. *Soc. ch.*, t. XXV, 238.
DURKOPF. Sur une collidine dérivée de l'aldéhyde. *Soc. ch.*, t. XLVI, 163.
— Sur l'hexahydrure d'aldéhydine. *Soc. ch.*, t. XLIV, 249 ; XLV, 630.
DUVILLIER. Sur les acides amidés de l'acide α-oxybutyrique. *Ann. Chim. Phys.*, t. XX, 185, 5e s.
— Sur les acides amidés de l'acide isovalérique. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 204.
DUVILLIER ET BUISINE. — Triméthylamine commerciale. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 554.

E

F

Fischer et Riemerschnudt. — Acide pyridine-monosulfonique. — Bromure de pyridine-β. *Soc. ch.*, t. XL, 493.
Fischer et Rudolph. — Sur une nouvelle classe de matières colorantes : flavoniline, éthylflavoniline, etc. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 568.
Fischer et Schmidt. — Sur les produits de condensation des bases aromatiques. *Soc. ch.*, t. XLIV, p. 236.
Fischer et Tafel. — Hydrazines de l'acide cinnamique. *Soc. ch.*, t. XLV, 458.
Fischer et Van Loo. — Sur un nouveau mode de formation de la diquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLIV, 346.
Fischer et Ziegler. — Pseudo-leucaniline. *Soc. ch.*, t. XXXV, 316.
Fittig. Pipéridine et produits au dédoublement. *Soc. ch.*, t. XII, 393.
— Recherches sur le mésitylène. *Soc. ch.*, t. VIII, 47.
Fittig et Buchner. — Sur la chlorobromaniline. *Soc. ch.*, t. XXX, 207.
Fittig et Pfeffer. — Sur quelques dérivés de la glycérine. *Soc. ch.*, t. V, 50.
Fittig et Siepermann. — Recherches sur les quinons. *Soc. ch.*, t. XXVI, 395.
Fittig et Stelling. — Dérivés du dibenzyle. *Soc. ch.*, t. VII, 169.
Fittig et Storer. — Sur quelques produits de substitution du métoxylène. *Soc. ch.*, t. XI, 86.
Fleischer. Action du toluène chloré sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. VI, 235, 161.
— Combinaisons diazoïques. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 36.
Fleisner et Lipmann. — Sur les azylines. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 459 ; t. XLI, 520.
Fohl. Nouveau cas de formation du rouge d'aniline. *Soc ch.*, 1862, 181.
Fontaine et Scaützenberger. — Mémoire sur les composés phosphoplatiniques. *Soc. ch.*, t. XVIII.
Forcrand. Sur un nouveau mode de formation du glycocolle. *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, 974.
Franchimont. Action de la chaleur sur l'azotate de diéthylaniline. *Soc. ch.*, t. XL, 539.
Franck et Renard. — Couleur d'aniline. *Soc. ch.*, 1860, 299. — Aniléine, *id.*, 110.
Francksen. Dérivés de l'amido-propylbenzine. *Soc. ch.*, t. XLVII, 285.
Frankel. Dérivés de la thiodiphénylamine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 922.
Fremy. Recherches sur le cerveau. *Ann. Chim. Phys.*, t. II, 463 ; 3e s. ; et t. LVI, 168.
Frentzel. Hexylamine. *Soc. ch.*, t. XL, 205.
Friedel et Balsohn. — Benzylhydrazine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 590.
Friedel et Crafts. — Action du méthyle sur la diméthylaniline. *Soc. ch.*, t. XXXI, 194, sur le chlorhydrate d'aniline : orthotoluidine, *id.*, t. XXX, 531.
Friedlander. Aldéhyde orthoamidobenzoïque. — Carbostyrile. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 237.
Friedlander et Gohring. — Dérivés quinoléiques substitués dans le noyau pyridique. *Soc. ch.*, t. XLII, 205.
Friedlander et Gohring. — Dérivés quinoléiques substitués. *Soc. ch.*, t. XLI, 205.
Friedlander et Maly. — Sur l'acide dinitrocinnamique et la p-amidophénylalimine, *Soc. ch.*, t. XLII, 466.
Friedlander et Ostermaïer. — Sur le carbostyrile. — Chloroquinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 367. et t. XXXVIII, 221.
— Sur le carbostyrile. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 367. — Chloroquinoléine, *id.*, t. XXXVIII, 219.
Friedlánder et Weinberg. — Carbostyrile : oxyquinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 441 ; t. XXXIX, 344.
— Sur quelques dérivés de la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 344. — Carbostyrile et hydrocarbostyrile, *id.*, 343 ; t, XXXVIII, 441.
Friolau. Recherches sur la série cétylique. *Ann. Chim. Phys.*, t. XXXVI, 365.
Frochde. Décomposition de la tyrosine. *Soc. ch.*, 1860, 376.
Frœlich. Sur les dérivés de la pseudocumidine. *Soc. ch.*, t. XLIV, 235.
— Sur les dérivés de la benzopseudocumidine. *Soc. ch.*, t, XLIV, 494, et t. XLV, 532.
Fronmuller. Benzylnaphtylamine. *Soc. ch.*, t. XX, 214.
Froté et Tomasi. — Action du chlorure de benzyle sur la naphtylamine, *Soc. ch.*, t. XX, 67.
Fruhling et Schultz. — Préparation de la bétaïne. *Soc. ch.*, t. XXIX, 155.
Furth. Acide berbéronique : ses produits de décomposition. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 628.

G

Gabriel. Dérivés benzoïques et bromés de la benzine. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 30.
— Sur l'isoquinoléine et ses dérivés. *Soc. ch.*, t. XLVI, 862.
— Sur une base dérivée de la phtalimide. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 45.
— Action de l'acide cyanhydrique sur quelques combinaisons diazoïques. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 429.

GABRIEL. Synthèse de dérivés de l'isoquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 457.
— Sur la phényl-isoquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 457.
— Synthèse de l'isoquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 458.
GABRIEL ET ZIMMERMANN. — Acide dinitrohydrocinnamique et ses dérivés : parabromohydrocarbostyrile. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 313; t. XXXVI, 81.
GAL. Isomère de la pipéridine. *Soc. ch.*, t, XX, 13.
— Action du zinc-éthyle sur les amines et les phosphines. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 582.
GASIOROWSKI ET MERZ. — Transformation des alcools de la série grasse en amines. *Soc. ch.*, t. XLIII, 474.
GATTERMANN. Sur quelques dérivés de la m-nitro-p-toluidine. *Soc. ch.*, t. XLV, 794.
— Action des amines hologénées sur le phénylcyanate. *Soc. ch.*, t. XLVI, 838.
GATTERMANN ET HAGER. — Action du bromure d'éthylène sur la nitraniline et sur la nitrotoluidine. *Soc. ch.*, t. XLIII, 496.
GAUDIT ET SOUCHON. — Dissolution des couleurs d'aniline. *Soc. ch.*, t. V, 318.
GAUHE. Diamidobenzol. *Soc. ch.*, t. XI, 75.
GAUTIER. Carbylamine. *Soc. ch.*, t. XI. 211, 274.
— Monologues des éthers cyanhydriques. *Soc. ch.*, t. VIII, 216, 284, 395.
— Sur les Leucomaïnes. *Soc. ch.*, t. XLIII, 158.
GEIGY ET KÖNIGS. — Sur quelques dérivés de la pyridine. *Soc. ch.*, XLIII, 291.
GENTIL. Acide β-naphtoquinoléine-sulfonique. *Soc. ch.*, t, XLVI, 637.
GENZ. Dérivés xylidiques. *Soc. ch.*, t. XIV, 318.
GERBER. Dicrésylamine. *Soc. ch.*, t. XX, 392.
GERHARDT. Recherches sur les anilides. *Ann. Chim. Phys.*, t. LIII, 302, 3e série.
— Recherches sur les alcalis organiques : quinoléine. *Ann. Chim. Phys.*, t. VII, 251; 1843.
GERHARDT ET LAURENT. — Recherches sur les anilides. *Ann. Chim. Phys.*, t. XXIV, 163, 3e série.
— Sur l'aposépidine ou leucine. Même recueil, 321.
GERICHTEN. Bétaïne de la pyridine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 643. — Bétaïne de la dibromopyridine. *Id.*, 644.
— Sur l'acide apophyllénique. *Soc. ch.*, t. XXXV, 707 ; t. XXXVI, 624 ; t. XXXVIII, 24.
— Recherches sur la cotarnine : dibromopophylline, dibromopyridine.
GERVER ET LIMPRICHT. — Sur l'acide sulforthotoluidique. *Soc. ch.*, t. XXI, 30.
— Acide sulfo-orthotoluidique. *Soc. ch.*, t. XXI. 30.
— Hydrate de méthyldibromopyridylammonium. *Id.*, 24.
GESSNER. Sur la bromuration complète des composés aromatiques. *Soc. ch.*, XXVIII, 121.
— Cuprine, 26. — Recherches sur la morphine, 29.
GEUTHER ET HOFAKER. — Action du chlore sur les amines. *Soc. ch.*, 1858-59 ; 149.
GEUTHER ET KREUTZHAGE. — Action de AzO^5K sur la diéthylamine. *Soc. ch.*, t. I, 582 ; t. V, 133.
GINTH. Sur la tyrosine. *Soc. ch.*, t. XIII, 467.
— Action du K sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 530.
GIRARD. Action des chlorures à radicaux alcooliques sur les monamines secondaires. *Soc. ch.*, t. XXIII, 2.
— Actions des chlorures alcooliques sur les monamines. *Soc. ch.*, t. XXIII, 2 ; XXIV, 121.
— Sur la diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XVII, 99 ; t. XX, 481.
GIRARD ET CAVENTON. — Action de l'azoxybenzine sur les monamines. *Soc. ch.*, t. XXIX, 98, 338 ; t. XXX, 147.
GIRARD ET LAIRE. — Couleur d'aniline. *Soc. ch.*, 1860, 305. — Mauvaniline, 363 et 366.
— Diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XVII, 458.
— Action de quelques chlorures sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 37.
GIRARD ET PABST. — Sur quelques dérivés azoïques. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 119.
GIRARD ET VOGT. — Monamines aromatiques secondaires. *Soc. ch.*, t. XVIII, 67.
— Bleu de diphénylamine. — Formodiphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXIV, 99.
— Rosaniline méthylées. *Soc. ch.*, t. XXV, 200. — Monamines de la toluidine. *Id.*, t. XXV, 248.
GIRARD ET WILM. — Monométhylamine. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 49.
GIRAUD. Sur une propriété physique de l'α-triphénylguanidine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 505.
GLASER. Transformation de l'aniline en azobenzol. *Soc. ch.*, t. IX, 374,
GLASSNER. Dérivés du para-iodotoluène. *Soc. ch.*, t. XXV, 375.
GNEHM. Dérivés de la méthyldiphénylamine. *Soc. ch.*, XXIII, 566.
— Dérivés de la diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXV, 125, 272.
GNEHM ET WYSS. — Dérivés de la diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXX, 39.
GOBLEY. Lécithines. *Journ. Phys. et Chim.*, t. IX, 1, 83, 161 ; 3e s., t. XI, 409 ; t. XII, 5 ; t. XVII, 401 ; t. XVIII, 107 ; t. XIX. 406 ; t. XXII, 24 ; t. XXX, 241 ; t. XXXIII, 161.

GODEFROY. Noir d'aniline pour cheveux. *Soc. ch.*, t. XIX, 525.
GOLDSMIDT. Pyrrol et dérivés. *Soc. ch.*, t, VIII, 270.
— Sur les tolydines isomériques. *Soc. ch.*, t. XXXII, 260.
— Sur la glyoxaline, *Soc. ch.*, t. XXXVII, 353.
GOLDSCHMIDT. Sur la camphylamine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 606.
GONDOLO. Noir d'aniline. *Soc. ch.*, t. XI, 265 et 345.
GOPPELSROEDER. — Noir d'aniline. *Soc. ch.*, t, XXVII, 386 ; t. XXVI, 94, 328, 329.
GORUP-BESANEZ. — Leucine dans les graines de vesce. *Soc. ch.*, t. XXI, 470.
GOSSMANN. Sur un mode de formation de l'éthyliaque. *Ann. Chim. Phys.*, t. XLII, 246.
GRAEBE. Sur le carbazol et la carbazoline. *Soc. ch.*, t. XVII, 229.
— Action de la chaleur sur la méthyldiphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXII, 83.
— Présence de la leucaniline dans les résidus de fabrication de la fuchsine. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 591.
— Sur l'acridine. *Soc. ch.*, t. XLII, 528 ; t. XXXIV, 661.
— Bleu d'alizarine. *Soc. ch.*, t. XXX, 423.
— Synthèse de l'anthraquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLIII, 286.
— Synthèse du carbazol. *Soc. ch.*, t. XXII, 83.
— Sur l'acridine, t. XLII, 528.
GRAEBE, BEHAGEL ET KNOCHT. — Sur le carbazol. *Soc. ch.*, t. XXXV, 325.
GRAEBE ET CARO. — Constitution de la rosaniline. *Soc. ch.*, t. XXI, 322.
— Acide rosolique et rosaniline. *Soc. ch.*, t. XXXI, 557 ; t. XXXII, 46.
— Acridine. *Soc. ch.*, t. XIV, 415 ; t. XVI, 161.
GRAEBE ET GLASER. — Découverte du carbazol. *Soc. ch.*, t. XVII, 229.
GRAEBE ET KNECHT. — Sur un nouveau carbazol. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 87.
GRAEFINGHOFF. Action du chlorure de zinc sur la toluidine. *Soc. ch.*, t. IV, 391.
— Sur les combinaisons du chlorure de zinc avec la toluidine, la strychnine, la morphine, la quinine et la cinchonine.
GRAWITZ. Action des sels de chrome sur les sels d'aniline en présence des chlorates. *Soc. ch.*, t. XXXII, 456. — Noir d'aniline, t. XXVII, 90.
GRÈCE. Métabromotoluine. *Soc. ch.*, t. XXV, 371. — Diamidométabromotoluène. *Id.*, 371.
GRETE. Sur le métabromotoluène. *Soc. ch.*, t. XXV, 370.
GRETHEN. Orthonitracétanilide. *Soc. ch.*, t. XXVII, 130.
GREVINGT. Sur les dérivés nitrés et amidés du métaxylène. *Soc. ch.*, t. XLV, 101.
GRIESS. Nouvelles bases organiques produites par la substitution de l'azote à l'hydrogène. *Bull. Soc. chim.*, 1861, 359, et 1862, 281.
— Combinaisons dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par de l'azote : Diazobenzine. *Soc. ch.*, t. VI, 68.
— Dérivés chlorés et bromés de l'aniline et de la toluidine. *Soc. ch.*, t. VI, 233.
— Bases dérivées de l'action du cyanogène sur l'acide amidobenzoïque, t. XII, 53, 137.
— Diazocyanobenzol, t. XIII, 168. — Action du cyanogène sur l'acide anthranilique. *Id.*, 250.
— Diamidonitrinaphtol, t. XIV, 274. — Benzocréatine. *Id.*, 448.
— Phénylène-diamine, t. XVI, 315.
— Acides amidés à radicaux alcooliques. *Soc. ch.*, t. XIX, 68 ; t. XX, 382 ; t. XXII, 84.
— Action de l'acide azoteux sur l'éthylamine. *Soc. ch.*, t. XXII, 211. — Benzocréatine. *Id.*, 384.
— Note sur les combinaisons diazo-amidées, t. XXIV, 43.
— Nouvelles recherches sur les combinaisons diazoïques. *Soc. ch.*, t. XXV, 202.
— Synthèse de la bétaïne ou oxynévrine, t. XXVI, 170.
— Combinaisons diazoïques : Diazobenzide, t. XXVI, 385 ; t. XXVII, 33 ; t. XXVIII, 202.
— Action des combinaisons diazoïques sur les amines tertiaires, t. XXIX, 19.
— Recherches sur les combinaisons diazoïques, t. XXXII, 429.
— Action du cyanogène sur l'acide anthranilique. *Soc. ch.*, t. XXXII, 457. — Azobenzol-naphtylamine. *Id.*, 541. — Naphtylamine comme réactif de l'acide azoteux. *Id.*, 542.
— Action des composés cyanogénés sur le diazobenzol, t. XXXIV, 430.
— Action de l'acide paradiazobenzine-sulfonique sur l'aniline et sur les toluidines. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 226.
— Action de l'acide nitreux sur les trois phénylène-diamines. *Soc. ch.*, t. XLIII, 623.
— Sur les bases acides-ammoniques. *Soc. ch.*, t. XLVI, 87.
GRIESS ET MARTIUS. — Nouveaux dérivés de l'aniline. *Soc. ch.*, t. VI, 154.
GRIMAUX. Action du brome sur la quinoléine et la pyridine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 124.
GROSHEINTZ. Bromure de tétrallylamonium et triallylamine. *Soc. ch.*, t. XXXI, 390.
GUARESCHI ET MOSSO. — Sur les ptomaïnes. *Soc. ch.*, t. XL, 334.

H

HŒRMANN. Action de l'aniline sur l'épichlorhydrine : nouvelles matières colorantes. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 567.

HOF. Action de l'ammoniaque et des amines sur le phénanthraquinon. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 433.

HOFMANN. Action de l'ammoniaque et des amines sur le sulfocyanurate de méthyle et sur le chlorure cyanurique : mélamines alkylées normales. *Soc. ch.*, t. XLVI, 547.

— Sur les isomélamines alkylées dérivant des alkylcyanamides : constitution de la mélamine et de l'acide cyanurique. *Soc. ch.*, t. XLVI, 552.

— Recherches sur les ammoniaques triatomiques. P, 1861, 352.

— Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques. *Ann. Chim. Phys.*, t. IX, 119, 3e série ; t. XXIV, 67 ; t. XXV, 250 ; t. XXVIII, 429 ; t. XXIX, 305 ; t. XXX, 222. — Bases volatiles, t. XXX, 87 ; t. XXXIII, 108. — Action du chloroforme sur l'aniline, t LIV, 197 ; du bichlorure de carbone, *id.*, 197, du bibromure d'éthylène sur la triméthylamine, *id.*, 356.

— Sur l'amidobenzol pentaméthylé. *Soc. ch.*, t. XLV, 797.

— Sur le violet de Paris cristallisé. (Violet hexaméthylique). *Soc. ch.*, 799.

— Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques. *Soc. ch.*, 1858-1859, 109, 143.

— Présence de la triméthylamine dans la saumure de harengs. *Ann. Chim. Phys.*, t. XXXIII, 366.

— Diphényl-diamine éthylénique. *Soc. ch.*, 511.

— Action du sulfure ds carbone sur l'amylamine. *Soc. ch.*, 513.

— Ammoniaques diatomiques, 1860, 57.

— Couleur d'aniline, 1860, 302.

— Bases polytatomiques des séries de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, 1861, 25.

— Azobenzide et benzidine. *Soc. ch.*, 66.

— Action de l'acide azoteux sur la nitrophénylène-diamine. *Soc. ch.*, 69.

— Sur les polyammoniaques. *Soc. ch.*, 153. — Monamines par substitution inverse, 156.

— Séparation des bases éthylées. *Soc. ch.*, 280.

— Dianose des ammoniaques diatomiques. *Soc. ch.*, 349.

— Sur les amoniaques triatomiques. *Soc. ch.*, 352.

— Sur les polyamines monacides, *Soc. ch.*, 410.

— Combinaisons tétramoniques, 1862, 32. — Ammoniaque triatomique à radicaux mono et diatomiques, 38. — Diamines aromatiques, 78.

— Matières colorantes dérivées de l'aniline. *Soc. ch.*, 157.

— Action de l'éther chloracétique snr la triéthylamine, *Soc ch.*, 196.

— Action de l'éther cyanique. *Soc. ch.*, 196.

— Sur la diméthylamine, 1863, 43.

— Produits secondaires de la fabrication de l'aniline. *Soc. ch.*, 93, 97. — Transformation de l'aniline en acide benzoïque, 95. — Chrysaniline, 96.

— Dérivés bleus des monamines tertiaires de la série quinoléine. *Soc. ch.*, 99.

— Hydrazobenzol, isomère de la benzidine. *Soc. ch.*, 521.

— Formation des couleurs d'aniline, 522 ; bleu d'aniline, 524.

— Sur les diamines isomères. *Soc. ch.*, 571.

— Sur les anilines du commerce, 1863, 259.

— Matières colorantes dérivées du goudron de houille. *Soc. ch.*, t. II, 208 ; t. III, 72.

— Action du perchlorure de phosphore sur les sels des monamines aromatiques, t. VI, 162.

— Synthèse de la guanidine, t. VI, 136.

— Nouvelle série d'homologues de l'acide cyanhydrique : isonitriles. *Soc. ch.*, t. VIII, 213, 280, 282.

— Préparation des acides aromatiques par les amines inférieures, t. IX, 484.

— Sur la guanidine, t. XI, 152.

— Chrysaniline. *Soc. ch.*, t. XIII, 68. — Rouge de xylidine, 95. — Rouge de naphtaline, 95.

— Préparation de l'éthylamine, t. XIII, 516.

— Produits de désulfuration de la sulfocarbanilide, t. XIII, 528.

— Réaction du sulfure de carbone sur l'amylamine. *Soc. ch.*, t. LXI, 149.

— Action de l'acide nitreux sur la nitrophenylène-diamine. *Ann. Chim. Phys.*, t. LXI, 151.

— Sur un nouveau mode de formation de la triéthylamine. *Ann. Chim. Phys.*, t. LII, 502.

— Action du cyanogène sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XIV, 380.

— Séparation des bases éthylées, t. XIV, 382.

— Formation des isonitriles, t. XIV, 383, 391.

— Bases éthyléniques, t. XIV, 278.

HOFMANN. Synthèse de monamines par déplacement moléculaire, t. XVIII, 348.
— Transformation de l'aniline en toluidine, t. XVIII, 353.
— Dérivés de la rosaniline, t. XXX, 206.
— Dérivés violets de la méthylaline, t. XX, 229.
— Propylène-diamine. *Soc. ch.*, t. XX, 272.
— Synthèses des monamines par migration d'atomes, t. XXII, 390.
— Méthylaniline. *Soc. ch.*, 371. — Crotonylamine. *Id.*, 367.
— Phénylène-diamine dans la fabrication de l'aniline. *Soc. ch.*, t. XXIII, 34.
— Xylidines. *Soc. ch.*, t. XXVII, 465. — Acétamines aromatiques. *Soc. ch.*, 415.
— Action de l'acide sulfhydrique sur les isonitriles. *Soc. ch.*, XXIX, 233.
— Pipéridine et pyridine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 379. — Méthylaniline, t. XXVIII, 279.
— Action de la chaleur sur les bases ammoniées. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 459.
— Sur l'amidophénylmercaptan ou sulfhydraniline. *Soc. ch.*, t. XXXV, 575.
— Bases isomériques avec les sulfocyanates. *Soc. ch.*, t. XXXV, 179.
— Sur les bases pyridiques. *Soc. ch.*, t. XXVII, 67.
— Préparation des monamines primaires. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 281.
— Sur la cumidine cristallisée. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 605.
— Nouvelles remarques sur la pipéridine et la pyridine. *Soc. ch.*, t. XL, 451. — Action du brome, 452.
— Action du brome en solution alcaline sur les amines : octylamine. *Soc. ch.*, t. XL, 396 ; t. XLIV, 251 ; t. XLVI, 359.
— Collidine. — Réactions des bases pyridiques. *Soc. ch.*, t. XLIV, 373. — Cumidine, *id.*, 375. — Carbylamine, *id.*, 375.
HOFMANN ET GEYGER. — Matières colorantes dérivées des azodiamines; *Soc. ch.*, XVIII, 279.
HOFMANN ET GIRARD. — Vert d'aniline, t. XIII, 171, 279.
HOFMANN ET MARTIUS. — Xylidines isomériques, t. XIII, 270.
— Méthylation du phényle dans l'aniline, t. XVII, 123.
— Diamines obtenues dans la fabrication de la méthylaniline, t. XX, 211.
HOLLAND. Violet d'aniline. *Soc. ch.*, t. XVI, 389.
HOLLAND ET LUHMANN. — Sur les dérivés du xyline. *Soc. ch.*, t. X, 146.
HOMMEY. Noir d'aniline. *Soc. ch.*, XXVIII, 89.
HOMOLKA ET BAEYER. — Sur la quinisatine et le dioxycarbostyrile. *Soc. ch.*, t. XLII, 484.
HOOGEWERFF ET DORP. — Oxydation de la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 92.
— Sur les acides carbopyridiques. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 519; t. XXXIV, 391.
— Acides tricarbopyridiques dérivés des alcaloïdes du quinquina. *Id.*, t. XXXIV, 393.
HOOKER ET JAPP. — De l'action combinée des aldéhydes et de l'ammoniaque sur le benzyle. *Soc. ch.*, t. XLIV, 211.
HÖTTE. Action de la phénylhydrazine sur les anhydrides d'acides organiques. *Soc. ch.*, t. XLVI, 614.
HOW. Sur quelques nouveaux produits basiques obtenus par la décomposition des alcaloïdes. *Ann. Phys. et Chim.*, t. XXXIX, 487, 3e série.
HUBER. Dérivés de la nicotine. *Soc. ch.*, t. VIII, 448.
HÜBNER ET ALSBERG. — Formation d'aniline par le bromure de phényle. *Soc. ch.*, t. XIII, 215.
HÜBNER ET FRERICHS. — Action de l'iodure de cyanogène sur les diamines. *Soc. ch.*, t. XXVII, 131.
HÜBNER ET FRERICHS. — Orthophénylène-diamine. *Soc. ch.*, t. XXVII, 131.
HÜBNER ET ROOS. — Bromotoluidines. *Soc. ch.*, t. XX, 553.
HÜBNER ET RUDOLPH. — Action de H naissant sur les alcalamides nitrés. *Soc. ch.*, t. XXV, 268.
HÜBNER ET SIMON. — Anhydrobenzoyle-diamidobenzine. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 281.
HÜBNER ET WALLACH. — Bromoparatoluidine, t. XII, 61. — Bromotoluine solide et paratoluidine, 310.
HUFNER. Action de HI sur la leucine et la tyrosine. *Soc. ch.*, t. X, 454.
— Synthèse de la leucine, t. XI, 179. — Leucines naturelles et artificielles, t. XIV, 57.
HUGH. Préparation et réduction de la dinitrobenzanilide. *Soc. ch.*, t. XXIII, 255.
HUPPERT. Action de l'acide chloracétique sur la méthylganidine. *Soc. ch.*, t. XVII, 52.

I

ISAMBERT. Sur les tensions de vapeurs des sulfhydrates d'éthylamine et de diéthylamine. *Comptes rendus*, t. XCVI, 708 ; *Soc. ch.*, t. XL, 280.
— Déshydratation de l'acétanilide. *Soc. ch.*, t. XXV, 305.

J

K

L

Ladenburg et Roth. — Sur une nouvelle lutidine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 164.
— Synthèse de la pipéridine et de ses homologues. *Id.*, 293.
— Sur l'α-lutidine. *Soc. ch.*, t. XLV, 630.
— Sur une nouvelle lutidine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 164.
Ladenburg et Rugheimer. — Sur les aldéhydines. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 376.
— Dérivés de l'orthocrésylène-diamine. *Id.*, t. XXXIV, 170.
Ladenburg et Schrader. — Sur les isopropylpyridines. *Soc. ch.*, t. XLIV, 249.
Ladenburg et Struve. — Combinaisons ammoniées. *Soc. ch.*, t. XXIX, 553.
Laiblin. Recherches sur la nicotine et l'acide nicotianique. *Soc. ch.*, t. XXXII, 360.
Laire. Brun d'aniline. *Soc. ch.*, t. II, 240.
Laire et Girard. — Formation de monamines secondaires phényliques et toluiques. *Soc. ch.*, t. VII, 360.
Lamy. Grenat de naphtylamine. *Soc. ch.*, t. XVII, 334; t. XIX, 190.
Landgrebe. Sur la cyanoguanidine, *Soc. ch.*, t. XXX, 252 ; t. XXXI, 519.
Landolt. Sur le prétendu pouvoir rotatoire de la picoline. *Soc. ch.*, t. XLVI, 448.
Landolt et Tiemann. — Pouvoir rotatoire du bromhydrate de glucosamine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 837.
Landshoff. Dérivés méthylés de la naphtylamine-α. *Soc. ch.*, t. XXXI, 85.
Lang. Sulfate d'éthylène diamine. *Soc. ch.*, t. XX, 272.
Lange. Théorie du procédé Coupier pour la fuchsine. *Soc. ch.*, t. XLV, 800.
— Sur les picolines. *Soc. ch.*, t. XLVI, 162.
Lange et Lippmann. — Sur la condensation des bases tertiaires au moyen du bioxyde d'azote. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 592. — Tétraméthyldiphényldiamine.
Lassaigne. Sur l'existence de l'oxyde cystique dans un calcul vésical du chien. *Ann. Chim. et Phys.*, t. XXIII, 328; 1823.
Laubenheimer. — Sur les dérivés orthonitrés. *Soc. ch.*, t. XXXII, 23.
— Sur les dérivés orthonitrés. *Soc. ch.*, t. XXXII, 23.
Laubenheimer et Koerner. — Chloronitraniline. *Soc. ch.*, t. XXIV, 556.
Lauger. Sur une loi de substitution des amines aromatiques. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 414.
Laurent. Chlorocyanilide et anilides. *Ann. Phys. et Chim.*, t. XXII, 97 ; 3e série.
Lautermann. Sur une ammoniaque triatomique dérivée de l'acide picrique. *Soc. ch.*, t. III, 100; 1862. — Iodure de picrammonium. *Id.*, 374.
— Combinaisons azoïques chlorées. *Soc. ch.*
— Chloronitraniline. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 282.
Lauth. Action de l'acide iodique sur l'aniline. *Bull. Soc. ch.*, t. III, 274; 1861. — Matières colorantes dérivées de la méthylaniline, *Bull. Soc. ch.*, t. III, 345. — Actions des agents réducteurs sur l'aniline, 381. — Préparation de la fuchsine par l'action du chlorure de carbone sur l'aniline, 416.
— Noir d'aniline. *Soc. ch.*, t. II, 416.
— Production des anilides, t. III, 164.
— Faits relatifs au noir d'aniline, t. V, 90.
— Violet de méthylaniline, t. VII, 363. — Diméthylaniline et hydrate de triméthylphénylammonium, *Soc. ch.*, 448.
— Teinture sur laine en vert d'aniline. *Soc. ch.*, t. XIX, 401. — Noir d'aniline, *id.*, 401.
— Action de l'acide chlorhydrique sur les amines. *Soc. ch.*, t. XIX, 489.
— Violets méthylés. *Soc. ch.*, t. XXV, 290.
Lauth et Depouilly. — Couleurs d'aniline. *Bull. Soc. ch.*, II, 307; 1860.
Lauth et Oppenheim. — Action des chlorhydrates de térébenthine sur l'aniline et la rosaniline. *Soc. ch.*, t. VIII, 6.
Lauth et Poirier. — Matière colorante verte. *Soc. ch.*, t. XV, 156.
Lea. Préparation des bases éthylées par le nitrate d'éthyle. *Bull. Soc. ch.*, 238, 1862.
— Sur la méthylamine. *Id.*, 445-448. — Séparation des éthylamines. *Soc. ch.*, t. II, 355.
Lecco. Sur une matière colorante analogue au rouge de Magdala. *Soc. ch.*, t. XXIII, 186.
Ledderhose. Chlorhydrate de glucosamine. *Soc. ch.*, t. XXVII, 413.
Leds. Conversion directe des amines aromatiques en leurs dérivées azoïques. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 567.
— Sur la diphénylamine-acroléine, t. XXXVIII, 308.
— Sur la cryptidine, dérivée de la xylidine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 609.
— Œnantholaniline, œnantholxylidine, œnantholnaphtylamine. *Soc. ch.*, t. XL, 225.
Lehne. Paradicrésylnitrosamine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 91.
Lellemann. Sur la diphénylamine et la paradicrésylamine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 226.
— Sur une nouvelle classe d'amidines. *Id.*, 229.
— Nouveau mode de formation de la méthényldiphényldiamine. *Id.*, 514.

LELLEMANN. Réactions des trois phénylène-diamines isomériques. *Soc. ch.*, t. XL, 156; 326.
— Sur quelques dérivés de la naphtaline, *Soc. ch.*, t. XLIII, 341.
LELLEMANN ET REMY. — Sur la β-nitronaphtaline et la base qui en dérive. *Soc. ch.*, t. XLVI, 854.
LELLEMANN ET WRUTHNER. — Nouvelle nitrotoluidine. *Soc. ch.*, t. XLV, 917.
LEMONTOFF (Julie). — Diphénine et hydrodinitrazobenzol. *Soc. ch.*, t. XVII, 517.
— Action de l'iodure de méthylène sur les amines. *Soc. ch.*, t. XXIII, 510.
LEONE ET OLIVERI. — Distillation sèche de l'acide pyridine-sulfoné. *Soc. ch.*, t. XLVIII, 74.
LESIMPLE. Trichloraniline. *Soc. ch.*, t. VI, 161. — Sur quelques dérivés de la benzine, t. X, 266.
LEUCKART. Sur une nouvelle préparation de la tribenzylamine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 74.
LEYMANN. Action de l'α-dinitrochlorobenzine sur la triméthylamine et la diméthylamine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 624.
LICHTEINSTEIN. Produits de la distillation sèche des mucates d'aniline et de paratoluidine. — Crésylpyrrol. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 69 et 315.
LIDOFF. Solubilité de l'aniline et de ses sels. *Soc. ch.*, t. XL, 257.
LIEBEN ET ROSSI. — Sur l'alcool butylique normal. *Soc. ch.*, t. XVI, 115, 116.
LIEBERMANN. Action de l'eau sur la rosaniline. *Soc. ch.*, t. XX, 468.
— Xylindéine. *Soc. ch.*, t. XXIII, 328.
LIEBERMANN ET DAAL. — Sur les dérivés de l'allylamine. *Soc. ch.*, t. XL, 305.
LIEBERMANN ET DITTLER. — Sur les dérivés isomériques α et β de la naphtaline. *Soc. ch.*, t. XX, 562.
LIEBERMANN ET SCHEIDING. — Naphtylamine-β. *Soc. ch.*, t. XXV, 327.
LIEBERMANN ET VÖLTZKOW. — Sur l'anhydride glycolique de l'isosulfocyanate de phényle. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 586.
LIEBIG. Sur les principes de la chair musculaire. *Ann. Chim. et Phys.*, t. XXIII, 129; 3ᵉ série.
LIEBIG. Créatine et sarcosine. *Ann. Chim. et Phys.*, t. XXIII, 187; 3ᵉ série.
LIEBREICH. Composition du cerveau. *Soc. ch.*, t. IV, 400.
— Oxydation de la névrine, t. XII, 292. — Oxynévrine. *Id.*, 354.
— Identité de l'oxynévrine et de la bétaïne, t. XIII, 317.
LIETCHI ET SUIDA. — Sur le noir d'aniline. *Soc. ch.*, t. XLIII, 332.
LIFGTOOF. Teinture en noir d'aniline. *Soc. ch.*, t. VI, 505.
LIMPRICHT. Sur l'alanine. *Ann. Chim. et Phys.*, t. LII, 111; 3ᵉ série.
— Éthylnaphtylamine. *Ann. Phys. et Chim.*, t. XLVIII, 381. — Leucine, *id.*, LII, 111.
— Benzylamines. *Soc. ch.*, t. VIII, 363.
— Formation des acides sulfonés des amines aromatiques. *Soc. ch.*, t. XXIII, 464.
— Sur les dérivés azoïques. *Soc. ch.*, t. XXXII, 26, — t. XLV, 793.
— Sur les acides azobenzodisulfoniques. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 237.
— Sur quelques hydrazines. *Soc. ch.*, t. XLVI, 599.
LINNENBERG. Sur l'homocréatine. *Soc. ch.*, t. XXVI, 73.
LINNEMANN. Transformations des bases amidées en alcools. *Soc. ch.*, t. X, 126; et *Ann. Phys. Chim.*, t. XIII, 504.
— Aminamides de la série grasse. *Soc. ch.*, t. XV, 208.
— Allylamine. *Soc. ch.*, t. XVIII, 329. — Butylamine, t. XIV, 234, t. XVII, 513.
LOUBAVINE. Action de la triméthylamine sur l'aldéhyde. *Soc. ch.*, t. XXIV, 544.
— Pyrrol. *Soc. ch.*, t. XIII, 80.
LIPP. Sur la triisobutylidène-diamine. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 15.
LIPPMANN. Ethényle-diphényldiamine. *Soc. ch.*, t. XXII, 384.
LIPPMANN ET FLEISNER. — Sur les azylines, série homologues de bases azotées. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 459.
— Sur les cyanhydrines des combinaisons nitrosées. *Soc. ch.*, t. XLV, 796.
LIPPMANN ET MICHAELSON. — Action de l'acide monobromacétique sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. V, 385.
LIPPMANN ET STRECKER. — Sur l'amylène-aniline. *Soc. ch.*, t. XXXII, 651.
LIPPMANN ET VORTMANN. — Combinaisons de l'aniline avec $C^2O^2Cl^2$,CoCl, NiCl, ainsi que ses homologues. *Soc. ch.*, t. XXXII, 508.
LŒB. Action de l'oxychlorure de carbone sur l'éthényldiphényldiamine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 40.
— Faits pour servir à l'histoire de la créatine. *Rép. de Chimie*, XXV, 1862.
LOEB (MORRIS). — Sur quelques amidines substituées. *Soc. ch.*, t. XLVII, 134.
LŒBISCH. Recherche sur la cholestérine. *Soc. ch.*, t. XVIII, 255.
LŒW. Lait altéré: Tyrosine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 557.
LORENZ. Métatoluidine. *Soc. ch.*, t. XXII, 315.
LORIN. Présence des méthylamines dans l'alcool méthylique. *Soc. ch.*, t. XXIX, 16, et *Ann. Chim. et Phys.*, t. XXIX, 285.
LORING-JACKSON ET MENKE. — Action du trichlorure de phosphore sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XLIII, 85.
LOSANITSCH. Action du sulfure de carbone sur la paranitraniline. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 84.
— Action du sodium sur l'aniline tribromée, *Soc. ch.*, t. XXXVII, 85.

LOSANITSCH. Action de l'iode sur les diphénylsulfocarbamides nitrés. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 668.
LOSSEN. Carbamidols. *Soc. ch.*, t. XXI, 363.
LOSSEN ET ROTERMUD. — Dédoublement des carbamidols en acide carbonique et en aniline. *Soc. ch.*, 364.
LOTHAR MEYER. — Sur une diquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 166.
— Recherches thermiques sur les dérivés de l'aniline. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 154.
LOUGUININE. Phénomènes calorifiques accompagnant les combinaisons des bases aromatiques. *Soc. ch.*, t. XXXI, 491.
LOUIS. Amines aromatiques : amidopropylbenzine. *Soc. ch.*, t. XL, 86.
— Synthèse des alamines. *Soc. ch.*, t. XXXV, 557.
LUBAVINE. Constitution de la glyoxaline. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 379.
— Valéridine ou diamylamine. *Id.*, 167.
LUCIUS. Congélation de l'aniline. *Soc. ch.*, t. XVII, 364.
LUDDECK. Acide triglycollamidique. *Soc. ch.*, t. XI, 257.
LÜDDENS. Sur le diphényle. *Soc. ch.*, t. XXV, 415.
LUDWIG. Présence de la triméthylamine dans le vin. *Soc. ch.*, t. X, 32.
LUNGE. Action de la soude, de la chaux, de la magnésie sur les sels d'ammonium et des amines organiques. Titrage des amines aromatiques. *Soc. ch.*, t. XLII, 255.
— Dosage d'un mélange d'ortho et de paratoluidine par les densités. *Soc. ch.*, t. XLIV, 438.
LUPTON. Caractère de l'aniline. *Soc. ch.*, t. XXVI, 376.
LUSSY. Dérivés de la toluylène-diamine. *Soc. ch.*, t .XXIII, 512; t. XXIV, 397.

M

MAASEN. Contributions à l'étude des amidocrésols. *Soc. ch.*, t. XLIII, 634.
MABERG ET ROBINSON. — O-iodobenzylamine. *Soc. ch.*, t. XL, 310.
MALAGUTI ET BAUDRIMONT. — Sur la présence du soufre dans la cystine. *Journ. de pharm. et chim.*, t. XXIV, 633, 1838.
MALASCHEW. Acides amidocrésylsulfureux. *Soc. ch.*, t. XIII, 173.
MALHERBE. Noir d'aniline. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 91.
MALTSCHEWSKI. — Préparation et propriétés du dithiomate d'aniline. *Soc. ch.*, XXXIII, 538.
MARCKER. Action de l'acide azoteux sur la créatinine. *Soc. ch.*, t. IV, 395.
MARGARY. Sur un dérivé bromé de la β-naphtol-azobenzine. *Soc. ch.*, t. XLII, 64.
MARQUART. Sur les polybromures d'ammonium quaternaires. *Soc. ch.*, t. XIV, 229.
MASCHKE. Sur une réaction de la créatinine. *Soc. ch.*, XXXII, 468.
MASON (A.-T.). — Contribution à l'étude des diamines aromatiques. *Soc. ch.*, t. XLVII, 64
MAUMIAC. Action du chloral sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XII, 289, 409.
MAUTENER. Névrine et bile. *Soc. ch.*, t. XX, 47.
MAUTHNER ET SUIDA. — Préparation de l'indol au moyen des dérivés de l'o-toluidine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 763.
MAZZARA. Action de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide sulfurique sur un mélange d'aniline et de nitraniline. *Soc. ch.*, t. LXII, 492.
MAZZARA ET POSSETTO. — Sur le diamido-oxaméthylméthane. *Soc. ch.*, t. XLVII, 54.
MEARS. Métanitrobenzanilide. *Soc. ch.*, t. XXVII, 130.
— Combinaisons de quelques aldéhydes sur les amines. *Soc. ch.*, t. XV, 99.
MEDICUS. Contribution à l'histoire de l'acridine. *Soc. ch.*, t. XLIII, 288.
MEIMECKE. Dérivés du benzanilide. *Soc. ch.*, t. XXV, 375.
MEISSE. Lait altéré : leucine, tyrosine, etc. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 556.
MELDOLA. Action du chlorure de benzile sur la diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXXXI, 680.
— Action de la nitroso-méthylamine sur les phénols. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 413.
— Dérivés de la diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXX, 473. — Dérivés azoïques.
MELMS. Sur les dérivés de l'azotoluide.
MENDELEEFF. Nitrile de l'acétanilide. *Soc. ch.*, t. XII, 55.
MENDIUS. Métamorphose des nitriles. *Soc. ch.*, 1862, 318.
MÈNE. Nouveau réactif de l'aniline, 1862, 296.
MENSCHING. Nitration du salicylanilide. *Soc. ch.*, t. XXXV, 258.
MENSCHOUTKINE. — Formation et décomposition de l'acétanilide. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 417.
— Déplacements réciproques des bases dans les sels neutres. *Soc. ch.*, t. XL, 183.
MENZZI ET KÖRNER. — Action de l'iodure de méthyle sur la leucine et sur les corps analogues. *Soc. ch.*, t. XLI, 649.

MERLING. Produits de substitution de la diméthylpipéridine. *Soc. ch.*, t. XLV.
MERRILL. Préparation de la diméthylaniline au moyen de l'iodure de triméthylphénylammonium. *Soc. ch.*, t. XXXI, 329.
MERTENS. Préparation de la diméthylamine et dérivés nitrés de la diméthylaniline. *Soc. ch.*, t. XXIX, 257.
— Action des amines sur l'acide phtalylacétique. *Soc. ch.*, t. XLVII, 135.
MERZ ET WEITH. — Guanidines. *Soc. ch.*, t. XIII, 164, 245, 529.
— Aniline sulfurée. — Thianiline et thiotoluidine, t. XV, 206 et 238.
— Diphénylamine, t. XVII, 564.
— Réaction de l'aniline sur la bromobenzine, t. XVIII, 354.
— Di- et triphénylamine et leurs dérivés, t. XXI, 508.
— Dérivés nitrés de la napthaline-naphtylamine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 490.
— Préparation des amines au moyen des phénols et des alcools. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 250.
MESSINGER. Dérivé de pyridine hydroxylé dans la chaîne latérale, t. XLVI, 448.
METZGER. Sur la p-dibromoquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLIII, 287.
MEYER. Sur le triméthylglycérammonium. *Soc. ch.*, t. XII, 359.
— Réactions de la tyrosine. *Soc. ch.*, t. III, 305.
— Bétaïne phosphorée. *Soc. ch.*, t. XVI, 272.
— Action des amines sur l'acide chloracétique. *Soc. ch.*, t. XXV, 311.
— Bases qui dérivent de la cyanéthine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 332.
— Isocholine. *Soc. ch.*, t. XL, 42.
— Sur la cyanéthine et les bases qui en dérivent. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 332; t. XXXIX, 124.
MEYER (E. Von). — Sur un produit contenu dans la phénylhydrazine du commerce. *Soc. ch.*, t. XLVI, 601.
MEYER (RICH.). — Noir d'aniline. *Soc. ch.*, t. XXVI, 237.
MEYER (V.). Combinaisons azoïques mixtes. *Soc. ch.*, t. XXVI, 366.
MEYER ET RHOUSSPOULOS. — Préparation et propriétés de l'éthylène-diamine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 401.
MEYER ET STADLER. — Sur les matières colorantes dérivées du pyrrol. *Soc. ch.*, t. XLIV, 71.
MEYER ET TREADWELL. — Nouvelles bases : kétines, dérivant par réduction des nitroacétones. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 60.
MEYER ET WARRINGTON. — Sur les bases dérivées des aldoximes. *Soc. ch.*, t. XLVI, 667.
MICHAEL. Synthèse de dérivés pyridiques. *Soc. ch.*, t. XLVI, 164.
— Acides carbonés de bases pyridiques de synthèse. *Soc. ch.*, t. XLIV, 146.
— Combinaisons azoïques. *Soc. ch.*, t. XXII, 305.
MICHLER. Action des sulfochlorures aromatiques sur la diméthylaniline. *Soc. ch.*, t. XXX, 281.
— Sur les urées polysubstituées. *Soc. ch.*, t. XXVI, 455. — Action de l'oxychlorure de carbone sur l'éthylaniline, *id.*, 456. — Synthèse d'acides organiques, *id.*, 457.
MICHLER ET GRADMANN. — Diméthylaniline. *Soc. ch.*, t. XXX, 275.
MICHLER ET MEYER. — Actions des chlorures sulfoniques sur les amines. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 422-423.
MICHLER ET MORO. — Action des sulfo-chlorures sur les amines. *Soc. ch.*, 275.
MICHLER ET PATTINSON. — Sur la tétraméthylbenzidine. *Soc. ch.*, t. XLIII, 550.
MICHLER ET SALATHÉ. — Action des chlorures sulfoniques sur les amines. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 423.
MICHLER ET SAMPAIO. — Contributions à l'étude des combinaisons diamidoditolyliques : orthodiméthyltoluidine. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 265.
MICHLER ET SARAUW. — Sur un nouveau mode de formation de la carbotriphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 267.
— Sur la diméthylamine : action de $PhCl^5$, t. XXXVII, 244.
MICHLER ET WALDER. — Sur un acide méthylphénylamidobenzoïque. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 249.
MIESCHER. Sur la protamine. *Soc. ch.*, t. XXII, 318.
MILLER. Conclusion tirée des synthèses des dérivés quinoléiques et quinialdiniques. *Soc. ch.*, t. XLVI, 172.
MILLER ET KINKELIN. — Nouveaux dérivés de la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 455.
MILLS. Mono et chlorophénylamine, t. III, 269.
— Dérivés de l'aniline. *Soc. ch.*, t. XXIV, 388.
MIQUEL. Action des amines sur les sulfocyanates des radicaux acides. *Soc. ch.*, t. XXV, 252.
MIXTER. Réduction par le zinc et l'ammoniaque du p-azoacétanilide et du p-oxoxybenzanilide. *Soc. ch.*, t. XLII, 380.
MŒHLAU. Actions des amines aromatiques primaires sur l'acétophénone bromée. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 587.
MOHS. Action de l'éthylate de sodium sur l'iodure de tétréthylammonium. *Soc. ch.*, t. VII, 367.

N

NIETZKI ET PREUSSER. — Diamidohydroquinon. *Soc. ch.*, t. XLVI, 857.
NIETZKI ET WITT. — Sur les dérivés amidés de la diphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 273.
NŒTLING. — Sur quelques dérivés de la rosaniline. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 390.
NŒTLING ET BAUMANN. — Sur les dérivés de la pseudocumidine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 43.
NŒTLING ET BOAS-BOASSON. — Monométhylaniline. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 2.
NŒTLING ET FOREL. — Étude sur les xylidines isomériques. *Soc. ch.*, t. XLII, 332.
— Formation d'anilines substituées. *Soc. ch.*, 336-337. Action des chlorhydrates de diazobenzol et diazotoluol. *Soc. ch.*, 341.
NŒTLING ET REVERDIN. — Influence de la pureté de la diméthylaniline sur le violet. *Soc. ch.*, t. XXX, 148.
NŒTLING ET SALIS. — Trinitrométatoluidine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 92.
NORTON ET ELLIOT. — Action du sulfure ammonique sur le picramide : formation de dinitrophénylènediamine. *Soc. ch.*, t. XXX, 441.
NORTON ET MICHAEL. — Action du chlorure d'iode sur les amines aromatiques. *Soc. ch.*, t. XXX, 366.
NORTON ET TCHEMIAC. — Sur la sulfocyanopropimine. *Soc. ch.*, t. XL, 303.

O

ŒFELE. Transformation de l'essence de moutarde en allylamine. *Soc. ch.*, t. IV, 372.
ŒSCHNER DE CONNINCK. — Bases pyrogénées de la cinchonine. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 193 ; du nitrite d'amyle, *id.*, 616.
— Sels de lutidine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 195, 634. — Bases pyridiques, *id.*, 110.
— Recherches sur la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXV, 2.
— Formation de deux lutidines isomériques dans la quinoléine, t. XXXV, 226.
— Distillation de la quinoléine brute. — Oxydation de la lutidine, t. XXXV, 296.
— Distillation de la cinchonine avec la potasse, t. XXXV, 353.
— Oxydation de la collidine, t. XXXV, 657.
— Bases pyridiques dérivées de la brucine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 634.
— Bases quinoléiques dérivées de la brucine et de la cinchonine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 546.
— Action physiologique de la collidine. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 290-457.
— Quinoléine dérivée de la cinchonine. *Soc. ch.*, 208.
— Action de l'eau bouillante sur les chloroplatinates des bases pyridiques. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 263, 498 et 562.
— Présence de la pyridine dans l'alcool méthylique. *Soc. ch.*, t. XLI, 322.
— Contribution à l'histoire des alcaloïdes. *Soc. ch.*, t. XL, 276 ; t. XLIII, 236 à 247.
— Sur la réaction d'Anderson pour caractériser les bases pyridiques. *Soc. ch.*, t. XL, 271.
— Recherches sur les bases de la série pyridique et de la série quinoléique. *Ann. Chim. et Phys.*, t. XXVII, 433, 5e série.
ŒSCHNER ET PINET. — Action physiologique de la picoline. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 113.
— Contribution à l'histoire des alcaloïdes artificiels ; recherche et dosage des bases de la série pyridique et de la série quinoléique. *Soc. ch.*, t. XLIV, 617.
— Quelques observations sur la nature et sur la propriétés des alcaloïdes. *Soc. ch.*, t. XLV, 131.
ŒSER. Sur la décomposition de l'essence de moutarde par l'hydrogène naissant : allylamine. *Soc. ch.*, t. IV, 372.
— Sur une base tétrazotée formée pendant la fermentation alcoolique.
OLIVERI. Action des vapeurs nitreuses sur l'azotate de p-bromaniline. *Soc. ch.*, t. XLVI, 282.
OPPENHEIM. Action de l'aniline sur l'acéto-acétate d'éthyle. *Soc. ch.*, t. XXVII, 299.
OPPENHEIM ET LAUTH. — Action des chlorhydrates de térébenthine sur l'aniline et la rosaniline. *Soc ch.*, t. VIII, 6.
ORR. Noir d'aniline. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 88.
OSER. Alcaloïde produit dans la fermentation alcoolique. *Soc. ch.*, t. X, 295.
OSSIKOVSZKI. Recherches sur la guanidine. *Soc. ch.*, t. XVIII, 161.
OST. Action de la soude sur la tyrosine. *Soc. ch.*, t. XXVI, 210.
— Dérivés azotés de l'acide méconique. — Pyridine. *Soc. ch.*, t. XLI, 43.
OSTEN. Dérivés du diphényle. *Soc. ch.*, t. XXII, 204.
OTTO (W.). Dérivés de la bromaniline. *Soc. ch.*, t. XIII, 167.
OUDEMANS. Sur les lois qui régissent la variation du pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes sous l'influence des acides. *Soc. ch.*, t. XLII, 208.

P

PINNER. Action de l'anhydride acétique sur la benzamidine. *Soc. ch.*, t. XLV, 27.
— Action de l'éther éthylacétique sur les amidines, *id.*, 29, 352.
PINNER ET KRAMER. — Composition de l'alcool brut. *Soc. ch.*, t. XIII, 341 ; t. XIV, 231 ; t, XVI, 274.
PIRIA. Sur quelques nouveaux produits obtenus par l'action du sulfite d'ammoniaque sur la nitronaphtaline. *Ann. Phys. Chim.*, t. XXXI, 217, 3e série. — Naphtaméine, *id.*, 251.
PIUTTI. Action de l'anhydride phtalique sur les monamines secondaires : éthylaniline, diphénylamine, pyridine et conicine. *Soc. ch.*, t. XLII, 493.
PLAGMANN.
— Action des amines sur le dichloronaphtoquinon. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 19.
PLIMPTON. Action des amines tertiaires sur le dibromure d'acétylène. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 15.
— Action des amines sur le naphtoquinon, *id.*, 175, et t. XXXIV, 434.
PLISSON. Sur l'identité du malate acide d'althéine avec l'asparagine. *Ann. Chim. et Phys.*, t, XXXVI, 175. — Acide aspartique, *id.*, 179.
— Recherche sur l'acide aspartique. *Ann. Chim. Phys.*, t. XL, 309 ; 1829.
PLISSON ET HENRY. — Monographie de l'asparagine. *Ann. Chim. Phys.*, t. XLV, 304 ; 1830.
POEHL. Faits pour servir à l'histoire des alcaloïdes de la putréfaction. *Soc. ch.*, t. XLI, 471.
POST ET HARDTUNG. — Sur les dérivés sulfoniques des nitramidobenzines et des diamidobenzines isomériques. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 656.
POULAIN. Préparation et application de la chloraniline et de la chlorotoluidine. *Soc. ch.*, t. XII, 501.
PRATESI. Action de l'aldéhyde formique sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XLIV, 281.
PREUX. Sur un dérivé de l'alanine, le lactimide. *Soc. ch.*, t. V, 387.
PRŒTORIUS-SEIDLER. — Contribution à l'histoire du cyanamide. *Soc. ch.*, t. XXXV, 29.
PROUST. Sur le principe qui assaisonne les fromages. *Ann. Chim. Phys.*, t. X, 40, 2e série. — Oxyde caséeux (Leucine).

R

RAMSAY ET DOBBIE. — Oxydation de la quinine par le permanganate de potassium. *Soc. ch.*, t. XXX, 521.
— Acide tricarbopyridique. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 708.
RASENAK. Sur une base nouvelle, l'azophénylène. *Soc. ch.*, t. XVII, 563.
RATHKE. Action de $C^2S^2Cl^4$ et de $C^2S^2Cl^2$ sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XX, 377.
— Sur le diguanide et la diphénylguanidine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 120 et 212, 213.
REBOUL. Action de la triméthylamine sur la trichlorhydrine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 521.
REED. Sur la naphto-acridine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 779.
— Sur une diméthylnaphtoquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 626.
REESE ET FISCHER. — Sur la caféine, la xanthine et la guanine. *Soc. ch.*, t. XLII, 608.
REIMANN. Essai des anilines. *Soc. ch.*, t. VIII, 140. — Emploi de la fuchsine pour la teinture en écarlate, *id.*, t. XII, 330. — Fixation des couleurs par la silice, t. XIV, 352. — Fixation des couleurs d'aniline sur coton, t. XVI, 384.
REIMER. Dérivés de l'alcool isobutylique. *Soc. ch.*, t. XIV, 395.
REINHARDT ET STAEDEL. — Sur la méthylation et l'éthylation de l'aniline et de la toluidine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 667.
REISENEGGER. Sur les combinaisons des hydrazines avec les acétones. *Soc. ch.*, t. XL, 203.
REISSERT. Action de la phénylhydrazine sur les cyanhydrines dérivées de l'aldéhyde benzoïque, de l'aldéhyde ordinaire et de l'acétone. *Soc. ch.*, t. XLIV, 476.
REMMERS. Dérivés des anilines bromées. *Soc. ch.*, t. XXII, 194.
RENESSE. Essence de panais : octylamine. *Soc. ch.*, t. XX, 193.
RENOUF Diméthylnitrosamine et diméthylhydrazine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 181.
— Leucaniline et paraleucaniline. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 317 ; t. XL, 652.
— Action des aldéhydes orthonitrobenzoïque et salicylique sur l'aniline. *Id.*, 654.
— Leucaniline et paraleucaniline. *Soc. ch.*, t. XLI, 652.
RENOUF ET FISCHER. — Sur quelques dérivés de l'ortho-oxyquinoléine. *Soc. ch.*, t. XLIV, 392.
REUTER. Éthylène-dinaphtyle-diamine. *Soc. ch.*, t. XXIV, 204.
REYMANN. Dérivés de l'alcool butylique secondaire. *Soc. ch.*, t. XXIII, 606.
RHODE. Produits de décomposition de la tribenzylamine. *Soc. ch.*, t. XIII, 260.

S

SPALTCHOLZ. Sur les matières colorantes dérivées de la quinoléine du goudron de houille. *Soc. ch.*, t. XLII, 207.
SPILLER. Éthyl et méthylaniline. *Soc. ch.*, t. XX, 229.
STAATS. Dérivés de l'ortho et de la paratoluidine. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 696.
STÆDEL. Bromhydrates et iodhydrates des amines aromatiques : anilines et homologues. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 666.
— Action de l'acide azotique sur les éthers phénoliques dinitro-o-toluidine et trinitronaphtylamine. *Id.*, 44.
— Sur l'o-nitrotoluidine. *Soc. ch.*, t. XLIV, 292.
STÆDEL ET BAUR. — Sur les dérivés diméthylés des xylidines, de la m-chloraniline et de la m-phénétidine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 667.
STAEDEL ET LIEPERMANN. — Nouvelles Synthèses d'alcaloïdes. *Soc. ch.*, t. XXXX, 461.
— Nouvelles synthèses de bases oxygénées : action de la méthylaniline sur la bromacétylbenzine. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 27.
STÆDELER. Sur la tyrosine. *Rép. de chimie pure*, t. III, 106 ; 1861.
— Matière colorante de l'aniline. *Soc. ch.*, t. V, 218.
STÆVER. Benzonitranilides. *Soc. ch.*, t. XXII, 313.
STAMM. Dosage des couleurs d'aniline. *Soc. ch.*, t. XX, 124.
STARCK. Préparation du violet d'aniline. *Soc. ch.*, t. A, IV, 274.
STEBBINS. Sur quelques dérivés diazoïques. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 658 ; t. XXXV, 463.
STEGELITZ ET CLAUS. — Acide quinoléine-p-sulfoné et bétaïnes qui en dérivent. *Soc. ch.*, t. XLVI, 462.
STEINER. Recherches sur les fulminates. *Soc. ch.*, t. XXVII, 117.
— Tribenzyhydroxylamines isomériques. *Soc. ch.*, t. XXV, 418.
— Action de l'aniline sur les fulminates. *Soc. ch.*, t. XXIII, 469.
— Action de l'ammoniaque et des amines. *Id.*, t. XXIV, 376.
STENHOUSE. Furfuraniline et furfurotoluidine. *Soc. ch.*, t. XV, 112.
STERN. Contributions à l'étude de l'hydrazobenzol et de la benzidine. *Soc. ch.*, t. XLIII, 290.
STÖDEL ET HÖLTZ. — Contribution à la connaissance des xylidines commerciales. *Soc. ch.*, t. XLVI, 366.
STOEVER. Benzonitranilines isomériques. *Soc. ch.*, t. XXIII, 558.
STRAKOSCH. Sur quelques dérivés de la benzylamine. *Soc. ch.*, t. XVIII, 331, et t. XX, 550.
STRECKER. Synthèse d'une base homologue avec la créatine. *Rép. de chimie pure*, 342 ; 1861.
— Recherches sur l'acétamide ; acédiamine. *Ann. Chim. Phys.*, t. LII, 506. — Sur les lécithines, t. XVI, 430, 4e série.
— Recherche sur la guanine, la xanthine, la créatinine, etc. *Id.*, t. LXII, 355.
— Synthèse de l'alanine. *Comptes rendus*, t. XXXIX, 55.
STREIF. Sur l'α et la β-naphtylphénylamine. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 254.
STUBER. Tribromaniline. *Soc. ch.*, t. XVII, 174.
STUDER. Action de l'alcool isobutylique sur l'aniline. *Soc. ch.*, t. XXXVI, 577.
SUIDA. Action de l'acide oxalique sur le carbazol. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 300.

T

TAFEL. Recherches sur les dérivés benzoylés de la phénylhydrazine. *Soc. ch.*, t. XLV, 788.
TALWIDAROW. Xylidine de l'isoxylène. *Soc. ch.*, t. XIII, 361, et XV, 128.
TANRET. Alcaloïdes produits par l'action de l'ammoniaque sur le glucose. *Soc. ch.*, t. XLIV, 102.
TAPPEINER. Sur le lieu de formation du phénol, de l'indol et du scatol dans le tube digestif des herbivores. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 44.
TAULOW. Sur la composition de la cystine. *Journ. de Pharm. et Chim.*, t. XXIV, 629.
— Sur la dichloréthylamine. *Soc. ch.*, t. XXIV, 151.
— Action du chlorure de chaux sur les amines. *Soc. ch.*, t. XXV, 160.
TCHERNIAK. Dibromométhylcarbylamine. *Soc. ch.*, t. XXX, 185.
THELEN ET ZINCKE. — Sur les dérivés phénylhydraziniques de l'oxynaphtoquinon. *Soc. ch.*, t. XLIV, 386.
THENIUS. Nouvelles bases du goudron de houille. A, IV, 181 (*Rép. de chimie appliquée*, 1862)
— Recherches sur les bases pyridiques. *Rép. de ch. appliquée*, p. 181 ; 1862.
THOMSEN. Sur la chaleur de neutralisation des bases organiques et inorganiques solubles dans l'eau. *Soc. ch.*, t. XVI, 63.
THOMSEN (A.). Sur la mono et diméthyltoluidine. *Soc. ch.*, t. XXX, 283.

V

W

WILLIAMS (GREVILLE). — Action du sodium sur la quinoléine et la lépidine. *Soc. ch.*, t. XXXI, 474.
WILLIBALD GEBHARDT. — Sur quelques propriétés des amines secondaires. *Soc. ch.*, t. XLIV, 205.
WILLM (TH.) ET WISCHIN. — Sur l'anilidacétanilide. *Soc. ch.*, t. X, 133.
— Action de l'aniline sur l'éther chloroxycarbonique. *Soc. ch.*, t. XI, 252.
WILSING. Sur les acides sulfoniques de l'oxyazobenzol. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 657.
WISCHNEGRADSKY. — Oxydation de la callidine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 278. — Dérivé de réduction de la quinoléine, *id.*, 534.
— Structure et génération des matières colorantes aromatiques. *Soc, ch.*, t. XXVI, 516
— Diphényl-nitrosamine. *Soc. ch.*, t. XXV, 124.
— Produits d'addition des amines aromatiques et préparation des anilines chlorées. *Soc. ch.*, t. XXV, 365.
— Action des amines sur les dérivés amido-azoïques, *id.*, t. XXIX, 180; t. XXX, 87.
— Nitrosamines aromatiques. *Soc. ch.*, t. XXX, 443, t. XXXI, 465.
WISE. Brun et violet d'aniline. *Soc. ch.*, t. VI, 431.
WITT. Sur les acides α-naphtylamine-sulfonés. *Soc. ch.*, t. XLVIII, 69.
— Chrysoïdine. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 330.
— Dérivés azoïques de la diphénylamine et de la diphénylnitrosamine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 228; t. XXVI, 124, 365.
— Matières colorantes dérivées de l'aniline et de la métatoluylène-diamine, *id.*, t. XXXIV, 109, et t. XLV, 582.
WITT, NOETLING ET FOREL. — Sur la p-xylidine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 78.
WITTKAMPF. — Action de l'ammoniaque sur les éthers naphtyliques nitrés : nitronaphtylamine. *Soc. ch.*, t. XLIII, 344.
WLEÜGEL. Sur le nitrosacétate d'éthyle : acide kétine-dicarbonique. *Soc. ch.*, t. XXXVIII, 589.
WOLLASTON. Oxyde cystique, espèce nouvelle de calcul. *Ann. de chimie*, t. LXXVI, 21; 1810.
WOOD. Nouvelle classe de bases organiques. *Soc. ch.*, t. I, 515.
— Toluidine bromée. *Soc. ch.*, t. XII, 385, 387; t. XIII, 66; chlorée, *id.*, 360.
— Décomposition des composées diazoïques par l'eau. *Soc. ch.*, t. XXIII, 376.
WROBLEWSKY. Nouvelle xylidine. *Soc. ch.*, t. XXIX, 524, et t. XXXIV, 172. — Nitration, 332.
— Acétoluidine, t. XV, 350. — Bromotoluidine, t. XVI, 133. — Orthotoluidine, t. XVII, 124.
— Sur la p-xylidine. *Soc. ch.*, t. XLVI, 367.
WUNDT. Dérivés de la phénylène-diamine. *Soc. ch.*, t. XXXII, 324.
— Sur la nitrodiméthylaniline. *Soc. ch.*, t. XXXII, 590.
WURSTER. Dérivés méthylés de la p-phénylène-diamine. *Soc. ch.*, t. XXXIII, 33. — Matière colorante formée par l'action des oxydants sur la diméthy-p-phénylène-diamine, t. XXXIV, 410.
— Tétraméthylmétaphénylène-diamine, *id.*, t. XXXIV, 409.
WURSTER ET BÉRAN. — Parabromodiméthylaniline. *Soc. ch.*, t. XXXIV, 395.
WURSTER ET RIEDEL. — Dérivés de la diméthylmétatoluidine, *id.*, t. XXXIV, 414.
WURSTER ET ROSER. — Ferro et ferricyanure d'amines tertiaires, *id.*, t. XXXIV, 396.
WURSTER ET SCHIBE. — Bromodiméthylaniline, *id.*, t. XXXIV, 394.
WURSTER ET SCHOBIG. — Actions des oxydants sur la tétraméthyl-p-phénylène-diamine, *id.*, t. XXXIV, 405.
WURSTER ET STENDTNER. — Sur la diméthylparaphénylène-diamine, *id.*, t. XXXIV, 405.
WURTZ. Sur une série d'alcaloïdes homologues avec l'ammoniaque. *Ann. Chim. Phys.*, t. XXX; 3e série.
— Bases oxyéthyléniques. *Soc. ch.*, t. IV, 41, 1862.
— Nouvelles bases d'ammoniaques composées. *Soc. ch.*, t. VII, 143.
— Sur un homologue et un isomère de la choléine, t. XII, 187.
— Action du glycol chlorhydrique sur la toluidine. *Soc. ch.*, t. XII, 190; t. XI, 273.
— Bases dérivées de l'aldol-ammoniaque. *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, 1154; *Soc. ch.*, t. XXXI, 433, et t. XXXIV, 485.
— Recherches sur les bases pyridiques. *Soc. ch.*, t. XXXVII, 193.
— Action de la chlorhydrine éthylénique sur les bases pyridiques et sur la quinoléine. *Soc. ch.*, t. XXXIX, 535.
— Sur une base quaternaire dérivée de l'oxyquinoléine, l'oxéthylquinoléine. *Comptes rendus*, t. LXXXXVI, 1169; 1883.
VYROUBOFF. Propriétés optiques du carbonate de guanidine. *Soc. ch.*, t. XLII, 580.
WYSS. Sur la glyoxaline. *Soc. ch.*, t. XXVIII, 9.
— Contribution à l'étude de la glyoxaline, t. XXIX, 74.

Z

TABLE DES CHAPITRES

DES

ALCALIS NATURELS ARTIFICIELS

PREMIÈRE PARTIE

SÉRIE GRASSE

CHAPITRE PREMIER

ALCALIS DÉRIVÉS DES ALCOOLS MONOATOMIQUES SATURÉS

CHAPITRE II

HYDRAZINES

CHAPITRE III

ISONITRILES

CHAPITRE IV

AMIDINES

CHAPITRE V

ALCALIS DÉRIVÉS D'ALCOOLS MONOATOMIQUES NON SATURÉS

CHAPITRE VI

ALCALIS A FONCTION SIMPLE, DÉRIVÉS DES ALCOOLS POLYATOMIQUES

I. Diamines.

II. Triamines.

III. Tétramines.

CHAPITRE VII

ALCALIS ARTIFICIELS A FONCTION MIXTE

CHAPITRE VIII

ALCALIS-ACIDES

CHAPITRE IX

BASES A SÉRIER

DEUXIÈME PARTIE

SÉRIE AROMATIQUE

CHAPITRE PREMIER

ANILINE

CHAPITRE II

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ANILINE

CHAPITRE III

AMINES DÉRIVÉES DE L'ANILINE

CHAPITRE IV

DÉRIVÉS DIAZOÏQUES DE L'ANILINE

CHAPITRE V

TOLUIDINES

CHAPITRE VI

AMINES DÉRIVÉES DE LA PARATOLUIDINE

(DÉRIVÉS ALKYLÉS)

CHAPITRE VII

BENZYLAMINES

CHAPITRE VIII

HOMOLOGUES SUPÉRIEURS DE L'ANILINE ET DES TOLUIDINES

CHAPITRE IX

HYDRAZINES AROMATIQUES

CHAPITRE X

BASES PYRROLIQUES

CHAPITRE XI

BASES PYRIDIQUES

CHAPITRE XII

ACIDES CARBOPYRIDIQUES

CHAPITRE XIII

BASES $C^{2n}H^{2n-7}Az$ ET $C^{2n}H^{2n-9}Az$.

CHAPITRE XIV

BASES QUINOLÉIQUES

CHAPITRE XV

ACIDES QUINOLÉINE-CARBONIQUES

CHAPITRE XVI

NAPHTYLAMINES

CHAPITRE XVII

BASES PAUVRES EN HYDROGÈNE

BASES DIAZOTÉES

CHAPITRE XVIII

BASES $C^{2n}H^{2n-4}Az^{2}$.

CHAPITRE XIX

BASES $C^{2n}H^{2n-6}Az^2$.

CHAPITRE XX

AMIDINES ET ALDÉHYDINES

CHAPITRE XXI

DIAMINES PAUVRES EN HYDROGÈNE

CHAPITRE XXII

BASES TRIAZOTÉES

CHAPITRE XXIII

BASES POLYAZOTÉES

ADDITIONS

TABLE GÉNÉRALE ALPHABÉTIQUE

A

C

D

E

F

G

H

I

K

L

M

O

P

Q

R

S

T

V

X

